



# Nanostructuration de couches actives pour piles à combustible PEM

Galdric Sibiude

## ► To cite this version:

Galdric Sibiude. Nanostructuration de couches actives pour piles à combustible PEM. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI054 . tel-00684241

**HAL Id: tel-00684241**

**<https://theses.hal.science/tel-00684241>**

Submitted on 31 Mar 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Galdric SIBIUDE**

Thèse dirigée par **Gérard BIDAN** et  
codirigée par **Nicolas GUILLET**

préparée au sein du **Laboratoire des Composants pour Piles à  
combustible, Electrolyse et Modélisation**  
dans le **Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies  
Alternatives de Grenoble**

# Nanostructuration de couches actives pour piles à combustible PEM

Thèse soutenue publiquement le **21 octobre 2011**,  
devant le jury composé de :

**Pr. Marian CHATENET**

Professeur Grenoble-INP, Président

**Dr. Frédéric GLOAGUEN**

Directeur de Recherche au CNRS de Brest, Rapporteur

**Pr. Nicolas ALONSO-VANTE**

Professeur à l'Université de Poitiers, Rapporteur

**Dr. Mathieu ETIENNE**

Chargé de Recherche au CNRS de Nancy, Membre

**Dr. Gérard BIDAN**

Directeur de Recherche au CEA/INAC Grenoble, Directeur de Thèse

**Dr. Nicolas GUILLET**

Ingénieur-Chercheur au CEA/LITEN Grenoble, Membre







« *Quand la vie ne tient qu'à un fil, c'est fou le prix du fil !* » Daniel Pennac

# REMERCIEMENTS

Je tiens en tout premier lieu à adresser ma plus sincère reconnaissance envers Messieurs Frédéric Gloaguen et Nicolas Alonso-Vante, respectivement Directeur de Recherche au CNRS de Brest et Professeur de l'Université de Poitiers, pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je suis également honoré par la participation de Monsieur Marian Chatenet, Directeur de Recherche au LEPMI Grenoble, et Monsieur Mathieu Etienne, Chargé de Recherche au CNRS de Nancy, à l'évaluation de ce travail.

J'aimerais ensuite remercier Messieurs Nicolas Bardi et Olivier Lemaire, chefs de laboratoire successifs du LCPem (Laboratoire des Composants pour Piles à Combustible, Electrolyse, et de Modélisation) au CEA de Grenoble/LITEN, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire pendant ces trois années.

J'exprime ensuite toute ma reconnaissance envers mes encadrants de thèse. Tout d'abord, à mon directeur de thèse Gérard Bidan, Directeur de Recherche au CEA de Grenoble/INAC, qui a toujours su se montrer disponible, calme, positif et diplomate pour des discussions constructives au cours de ces années et la confiance qu'il m'a accordée. Cet état d'esprit a fortement contribué à la réalisation d'un travail de qualité, je l'espère, et dans la meilleure ambiance possible. Ensuite, à mon encadrant et support au quotidien, Nicolas Guillet, Ingénieur-Chercheur au CEA de Grenoble/LITEN, qui m'a fait partager son sens de la science, sa débrouillardise (forte appréciable et nécessaire dans ces travaux) et sa bonne humeur inflexible quelques soient les circonstances. Ces deux personnes ont su, je ne sais comment, faire en sorte que les choses aillent sans pression particulière.

Je n'oublierai pas de remercier dès maintenant Frédéric Fouda-Onana, qui a très largement contribué au développement de l'activité électrodéposition dans le laboratoire et avec qui j'ai largement échangé et suis resté en contact après son départ.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes ayant contribué à certains résultats de ces travaux. Je citerai, sans classification particulière, Alexandre Montani, Laure Guétaz, Eric de Vito, Dominique Thoby, Nathalie Scheer et Cyril Cayron pour leur aide et leur coup de main pour toutes les analyses réalisées sur les échantillons et les discussions associées. Et je tiens aussi à remercier l'ensemble de l'équipe de fabrication, d'électrolyse et les personnes souvent présentes dans le laboratoire : Denis Tremblay, Rémi Vincent, Eric Mayousse, Thomas Donnier-Maréchal, Virginie Scavone, Julien Tard, Karine Lombard, Marion Raymond-Séraille, Alison Constantin, Sander Reijerkerk, Yannick Molmeret, Boris Bouillard.

Je remercie évidemment les personnes ayant échangé et contribué à la réflexion scientifique sur mes résultats ainsi que pour leur accueil et leur soutien, à savoir : Arnaud

Morin, Sylvie Escribano, Joël Pauchet, Ludovic Rouillon, José Luis-Carrillo, Pierre-André Jacques, Alejandro Franco et Christine Nayoze.

Je n'oublie pas non plus les exclus du D2 : Benoît Barthe et Angèle Ravachol. Dont le thème commun de discussion favori ne peut décemment pas être abordé dans le cadre de cet exercice. Merci pour votre bonne humeur et vos discussions bien souvent non-scientifique pour le coup.

J'ai aussi eu la chance d'être largement épaulé pour toutes les formalités administratives par deux secrétaires formidables qui ont littéralement tordu et mené à bien toutes les tâches qui me paraissaient insurmontables. Je les remercie donc : Aline et Géraldine, Merci !

Je n'oublierai évidemment pas de remercier l'ensemble des thésards du laboratoire pour les échanges constructifs ou non mais toujours plaisants et pour leur compréhension sur les problèmes existentiels du thésard : Jenny Jonquille, Seng-Kian Cheah, Anne-Gaëlle Mercier, Benoît Vion-Dury, Nassim Otmani, Samir Rachidi, Caroline Rozin, Zhe Peng. Et une pensée plus particulière pour les deux thésards avec qui j'ai partagé mon bureau pendant tant de temps : Guillaume Krosnicki et Mohammed El Hannach.

Parmi les personnes précédemment citées, je remercie à nouveau toutes celles avec qui j'ai partagé bien plus que la science et la vie au laboratoire. Elles sont nombreuses et se reconnaîtront (car souvent rusés et perspicaces !). Que ce soit autour d'une bière, lors d'une petite soirée ou d'une longue, au détour d'un concert, devant un match (de rugby, foot, basket...), pour une sortie snow, escalade ou vtt, pour aller sauter à l'élastique... à toutes ces personnes merci !

A ce titre, je remercie les montagnes qui nous entourent et qui resteront certainement insensibles à ce geste mais qui m'ont accueillies régulièrement pour faire chauffer les cuisses en vtt, tracer la neige en snow ou en ski, serrer des réglettes (« elle est où la réglette ») ou simplement aller prendre l'air.

Je remercie également toute l'équipe de *La Villa* (Ju, Delph, Juju, Elo, Paul, AnLor, Thomas et Julie) parce que... voilà ! Mais bon... vraiment ! Mais également tous les autres qui complètent cette bande de joyeux lurons (Vince, Claire, Rachid). Les amis grenoblois (ou d'avant), dont beaucoup thésards eux-aussi, m'ont soutenu et ont continué de faire comme si de rien n'était. Nous avons tous gardé cette bonne humeur jusqu'au bout (avec parfois quelques sautes d'humeur mais rien de grave) et ça... c'est bien ;) Et je serai d'ailleurs là pour ceux qui soutiennent après moi. Parmi eux, un petit mot supplémentaire à Ju et Juju (lequel est lequel, à vous de décider), parce que chez nous « à tout moment, on se motive ! ».

De la même manière, je remercie tous les amis plus anciens, avec qui, éloignement oblige, les discussions et autres moments de détente sont devenus moins fréquents mais sont

restés toujours aussi agréables. Ce sont tous ceux avec qui j'ai toujours été à Rivesaltes et dont je ne me risquerai pas à faire la liste sous peine d'en oublier.

Enfin, je remercie Sophie d'avoir été et d'être là, pour son soutien quotidien et son aide, car nous ne sommes jamais trop de deux pour me canaliser. Elle sait m'écouter même quand je n'écoute rien du tout mais aussi ne pas m'écouter quand je l'écoute ; échange de bon procédé ! Et toute ma petite famille, papa, maman, Ludo et Alex, qui m'ont non seulement toujours supporté et surtout laissé faire et accepté ce que je fais, ce que je suis... et avec qui j'ai partagé l'un des « faits marquants » de ma thèse : le retour sur le caillou !

Mais aussi la grande famille : papi, mamie, oncles, tantes, cousins, cousines... tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à mon épanouissement.

# Index

## Acronymes :

AFC	Alkaline Fuel Cell
AME	Assemblage Membrane Electrode
ANI	Aniline
CA	Couche active
CE	Counter Electrode
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CMC	CarboxyMethylCellulose
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CVD	Chemical Vapor Deposition
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DOE	Department of Energy
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
ERH	Electrode Réversible à Hydrogène
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
ESM	Electrode au Sulfate Mercureux
GDL	Gas Diffusion Layer = Couche de Diffusion Gazeuse
GE	General Electric
HR	Humidité Relative
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction
H <sub>UPD</sub>	Hydrogen Under Potential Deposition
ICPMS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
LACCO	Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique
LANL	Los Alamos National Laboratories
LCPEM	Laboratoire des Composants pour Piles à combustible, Electrolyse et de Modélisation
LEPMI	Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces
LITEN	Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MPL	Microporous Layer
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PA	PolyAmide
PAC	Pile à Combustible
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PANI	PolyAniline
PEDOT	PolyEthylèneDiOxyThiophène
PEG	PolyEthylène Glycol
PFSA	PerFluorinated Sulfonic Acid
PGM	Platinum Group Metals

PPy	PolyPyrrole
PVD	Physical Vapor Deposition
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
REF	Reference
SEA	Surface ElectroActive
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SIEG	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique Galvanostatique
SIEP	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique Potentiostatique
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TAMU	Texas A&M University
TOF	TurnOver Frequency
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
W	Working Electrode

# SOMMAIRE

<b>Introduction .....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre 1 : L'énergie et la technologie PEMFC .....</b>	<b>8</b>
<b>1. Les énergies et les enjeux environnementaux .....</b>	<b>9</b>
1.1. Bilan d'utilisation des ressources .....	10
1.2. Les moyens déployés dans les nouvelles énergies .....	11
<b>2. Les piles à combustible .....</b>	<b>14</b>
2.1. PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) .....	14
2.2. Autres piles .....	16
<b>3. Points bloquants et défis économiques pour les PEMFCs .....</b>	<b>17</b>
3.1. Matériaux et architectures des couches de diffusion gazeuse .....	17
3.2. Electrolyte : membrane échangeuse de protons .....	18
3.3. Couches actives et Catalyseurs .....	18
<b>4. Les problèmes liés aux catalyseurs dans les PEMFCs et à la corrosion du support .....</b>	<b>20</b>
4.1. Diffusion dans l'électrolyte .....	20
4.2. Maturation d'Ostwald .....	21
4.3. Recombinaison et coalescence .....	21
4.4. Contamination .....	22
4.5. Corrosion du support .....	23
<b>Bibliographie .....</b>	<b>25</b>
<b>Chapitre 2 : Les catalyseurs pour PEMFC .....</b>	<b>27</b>
<b>1. Les catalyseurs classiques : nanosphères de platine sur noir de carbone .....</b>	<b>28</b>
<b>2. Autres types de catalyseurs .....</b>	<b>33</b>
<b>3. La nanostructuration .....</b>	<b>35</b>
<b>4. L'électrodéposition .....</b>	<b>37</b>
<b>5. Nos objectifs .....</b>	<b>39</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>41</b>
<b>Chapitre 3 : Partie expérimentale .....</b>	<b>44</b>
<b>1. Caractérisations électrochimiques .....</b>	<b>45</b>
1.1. Cellule à trois électrodes .....	45
1.2. Voltampérométrie cyclique .....	46
1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	49



1.4.	Le monoxyde de carbone, molécule sonde électrochimique .....	51
2.	Caractérisations physiques .....	56
2.1.	Microscopie .....	56
2.1.1.	Microscopie électronique .....	56
2.1.1.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	57
2.1.1.2.	Microscopie électronique à transmission (TEM) .....	58
2.1.2.	Analyse dispersive en énergie (EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry) .....	59
2.1.3.	Cryofracture .....	60
2.2.	Spectrométrie nano-Auger .....	61
2.3.	Dosage du platine : Spectrométrie de masse: ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) et absorption UV .....	62
3.	Produits chimiques utilisés .....	63
3.1.	Précurseurs métalliques .....	63
3.2.	Les acides .....	63
3.3.	Solvants .....	64
3.4.	Polymères .....	64
3.5.	Autres matériaux : support de catalyseur .....	65
4.	Notre technique d'électrodéposition .....	66
4.1.	Description du matériel .....	66
4.2.	Réalisation d'un substrat .....	66
4.3.	Réalisation d'un dépôt .....	67
4.4.	Quelques modifications pour la réalisation d'échantillon grande surface.....	69
4.5.	Procédé breveté (récapitulatif de l'ensemble réalisation du substrat et du dépôt) 70	
5.	Fabrication d'un assemblage membrane-électrode pour pile à combustible .....	71
5.1.	Réalisation d'un assemblage membrane-électrode .....	71
5.2.	Montage dans une cellule .....	71
5.3.	Banc de test .....	72
	Bibliographie.....	75

## Chapitre 4 : L'électrodéposition nanostructurée du platine sur matériau microporeux 77

1.	L'élaboration du substrat .....	79
1.1.	Exposition des problèmes liés au substrat.....	79
1.1.1.	Couches de diffusion ELAT LT 120W (BASF) .....	79
1.1.2.	PAPYEX : substrat graphite (Carbone Lorraine) <sup>[1]</sup> .....	80
1.2.	Voie d'amélioration .....	81
1.2.1.	Assemblage avec une couche de diffusion Freudenberg H2315 T10A .....	82
1.2.2.	Assemblage avec une couche de diffusion SGL 24BC (Sigracet) <sup>[3]</sup> .....	85
1.3.	Le procédé optimisé – Formulations et améliorations futures .....	86
1.3.1.	La formulation finale .....	87
1.3.2.	Idées d'amélioration pouvant être apportées .....	88
2.	L'électrodéposition nanoarchitecturée du platine .....	89

2.1.	Faisabilité du dépôt électrochimique de nanofils de platine sur substrat microporeux au travers d'une matrice polycarbonate poreuse .....	89
2.2.	Influence de la matrice .....	89
2.2.1.	Evolution des spectroscopies d'impédance de l'électrode au cours des différentes étapes du procédé .....	93
2.3.	Optimisation du procédé d'électrodéposition .....	94
2.3.1.	Dépôt galvanostatique : influence de la densité de courant .....	95
2.3.2.	Dépôt potentiostatique : influence du potentiel appliqué .....	96
2.3.3.	Etude de l'influence de la concentration en sel de platine .....	99
2.3.4.	Conclusion sur les paramètres à utiliser .....	105
3.	Premières réalisations – Exploration des propriétés électrocatalytiques utiles aux piles à combustible et morphologie des dépôts .....	106
3.1.	Evolution des performances électrocatalytiques en fonction du chargement en platine et de la géométrie des nanofils .....	106
3.1.1.	Etude des performances électrocatalytiques en fonction du chargement pour un diamètre fixé .....	106
3.1.2.	Etude des performances électrocatalytiques en fonction du diamètre pour un chargement fixé .....	111
3.1.3.	Utilisation d'une imprégnation d'ionomère .....	113
3.1.4.	Comparaison avec un catalyseur commercial .....	114
3.2.	Etudes morphologiques .....	115
3.2.1.	Etude du profil de nanofils .....	116
3.2.2.	Etude de la structure cristallographique des nanofils .....	118
4.	Mise en place des premiers prototypes de pile incorporant l'électrode nanostructurée développée .....	120
4.1.	Test de transfert du procédé vers les grandes surfaces (25 cm <sup>2</sup> et plus) .....	120
4.2.	Evaluation de la qualité du dépôt .....	121
4.3.	Test en pile .....	122
	Bibliographie .....	128
	<b>Chapitre 5 : Voies d'amélioration et perspectives .....</b>	<b>130</b>
1.	Voie d'amélioration : remplacement du platine .....	131
1.1.	Dépôts multimétalliques .....	131
1.1.1.	Dépôts successifs Palladium – Platine .....	131
1.1.2.	Co-dépôt Platine et Cuivre .....	137
1.2.	Un polymère conducteur : l'aniline .....	139
1.2.1.	La polyaniline pure .....	139
1.2.2.	Dépôt polyaniline et platine .....	142
2.	Perspectives .....	146
2.1.	Amélioration du substrat .....	146
2.2.	Amélioration du dépôt électrochimique .....	147
2.3.	Caractérisation du catalyseur .....	147
2.4.	Amélioration de l'assemblage .....	148

<b>3. Discussion sur les potentialités du procédé et transfert technologique .....</b>	<b>149</b>
<b>3.1. Discussion sur les potentialités du procédé .....</b>	<b>149</b>
<b>3.2. Transfert technologique.....</b>	<b>150</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>152</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>155</b>
<b>ANNEXE 1 : Des problèmes persistants .....</b>	<b>158</b>
<b>ANNEXE 2 : Les dépôts de polyaniline modifiée au cobalt .....</b>	<b>161</b>
<b>ANNEXE 3 : La microscopie électronique artistique .....</b>	<b>164</b>

# Introduction

Depuis le discours visionnaire de Feynman en 1959, « *There is plenty of room at the bottom* », la communauté scientifique fait preuve d'un attrait grandissant pour les nanotechnologies. Certains domaines, précurseurs en la matière, les ont adoptées depuis plusieurs années ; d'autres, moins nécessaires jusqu'ici, commencent à les apprivoiser pour leurs besoins. C'est en particulier le cas de l'électrocatalyse, domaine jusqu'ici gouverné par la synthèse chimique de nanosphères non-organisée de catalyseur. En particulier, dans le domaine des piles à combustible à hydrogène, où le matériau royal est le platine, métal noble et coûteux, les récentes avancées ont démontrées la nécessité d'optimiser son utilisation afin de réduire le coût des systèmes. La nanostructuration s'affiche comme une des voies possibles pour réaliser de tels progrès.

L'hydrogène se place comme le vecteur d'énergie privilégié dans le domaine des transports. En particulier, son utilisation dans le cadre d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC), s'impose comme une alternative énergétique durable et propre.

En parallèle de ces constats et avancées dans le domaine de l'électrocatalyse et de la filière hydrogène, le domaine des piles à combustible se nourrit également de la dynamique insufflée par les besoins croissants en énergie et la nécessité de réduire les émissions polluantes. Cette motivation, qu'elle soit scientifique ou politique, représente à terme un réel enjeu économique.

Le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Grenoble se positionne donc logiquement sur cette activité, notamment depuis la création du Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux (LITEN) en 2004. Des efforts sont déployés pour accélérer la recherche et l'innovation dans le domaine des énergies solaires, le stockage de l'énergie, les nanomatériaux et la filière hydrogène.

Le Laboratoire des Composants pour Piles à combustible, Electrolyse et Modélisation (LCPEM) est le représentant du développement amont de cœur de pile à combustible au sein du LITEN.

Les travaux de recherche pour améliorer l'utilisation du platine ou pour le remplacer sont de plus en plus intenses au niveau mondial. Hélas (ou heureusement pour nos travaux), le parcours est encore long avant d'aboutir à une solution fiable, tant en terme de performances que de durabilité. En effet, le platine, et son support en carbone, souffrent encore de nombreux inconvénients qui limitent la production de masse des systèmes PEMFC. En particulier, les méthodes de dépôt électrochimique sont de plus en plus étudiées pour mettre en forme les catalyseurs de pile. Nos travaux viennent donc s'inscrire dans cette multitude de travaux et contribuer, nous l'espérons, à l'effort collectif.

En vue de se différencier et de réaliser un travail de recherche innovant sur les catalyseurs en platine, nous proposons d'étudier une toute nouvelle architecture et son procédé de réalisation associé. L'architecture considérée est composée de nanofils organisés de platine sur un matériau microporeux. Au-delà de sa structure innovante, nous nous sommes également intéressés à mettre en place une technique de dépôt relativement peu coûteuse par voie électrochimique à travers une matrice poreuse.

Ce mémoire vise à expliciter la méthodologie employée pour atteindre une telle structure. Il se décompose en cinq parties.

En premier lieu, un rapide exposé sur les enjeux dans les technologies pour les énergies sera présenté et permettra notamment de décrire les défis et les limitations propres au domaine des piles à combustible et au catalyseur en platine.

Ensuite, nous dresserons un état de l'art pour décrire l'ensemble des voies de synthèse et les différentes structures visées pour obtenir des catalyseurs de plus en plus performants. C'est à partir de ce bilan que nous pourrions mieux comprendre les difficultés de ces travaux et l'intérêt de réaliser une telle architecture.

Nous décrirons peu après l'ensemble des outils utilisés pour réaliser les électrodes et les caractériser tout au long de ces travaux.

Nous en viendrons alors à la présentation des résultats obtenus. Nous décrirons en particulier les différentes difficultés rencontrées et les solutions apportées afin de s'approcher au mieux de la structure idéale visée. Les performances électrocatalytiques, reliées à la morphologie des dépôts, seront présentées pour relever les premiers éléments de compréhension vis-à-vis de cette architecture.

Finalement, une présentation rapide sera réalisée des différentes voies d'amélioration testées ainsi que des perspectives envisagées pour la suite de ces travaux.



# Chapitre 1 : L'énergie et la technologie PEMFC

## *Contexte, enjeux et points limitants*

### SOMMAIRE

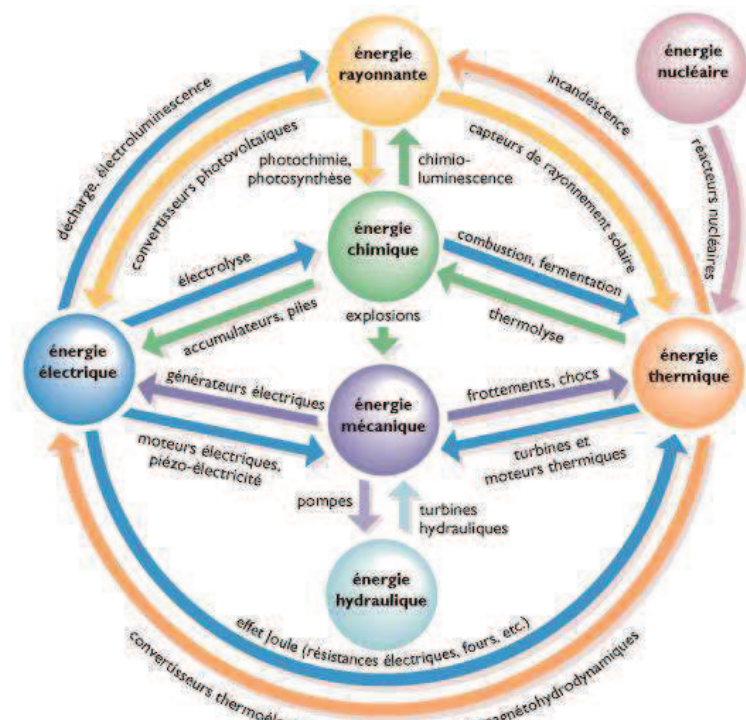
<b>1. Les énergies et les enjeux environnementaux .....</b>	<b>9</b>
1.1. Bilan d'utilisation des ressources .....	10
1.2. Les moyens déployés dans les nouvelles énergies .....	11
<b>2. Les piles à combustible .....</b>	<b>14</b>
2.1. PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) .....	14
2.2. Autres piles.....	16
<b>3. Points bloquants et défis économiques pour les PEMFCs.....</b>	<b>17</b>
3.1. Matériaux et architectures des couches de diffusion gazeuse .....	17
3.2. Electrolyte : membrane échangeuse de protons .....	18
3.3. Couches actives et Catalyseurs.....	18
<b>4. Les problèmes liés aux catalyseurs dans les PEMFCs et à la corrosion du support 20</b>	
4.1. Diffusion dans l'électrolyte .....	20
4.2. Maturation d'Ostwald .....	21
4.3. Recombinaison et coalescence .....	21
4.4. Contamination .....	22
4.5. Corrosion du support.....	23
<b>Bibliographie.....</b>	<b>25</b>

## 1. Les énergies et les enjeux environnementaux

*« On peut vraiment avoir de l'énergie avec peu de matériel. »*

Sanseverino

L'énergie, grandeur physique désignant tout ce qui permet d'effectuer un travail, fabriquer de la chaleur, de la lumière, de produire un mouvement, a toujours été nécessaire à l'humanité. Elle nous permet de nous déplacer, de nous éclairer, de fabriquer des objets, d'améliorer notre confort et notre quotidien... Celle-ci peut être obtenue sous différentes formes qui sont souvent liées entre elles. La Figure 1 montre ces différents types d'énergie et les interactions entre elles. L'énergie est de plus remarquable par le fait qu'elle est l'un des besoins universels que l'on retrouve de façon unanime tant au niveau de la nature que des différentes civilisations à travers le globe et à travers les âges. Cela a engendré bien des conflits mais donne aussi à l'humanité un objectif commun pour assouvir ce besoin.



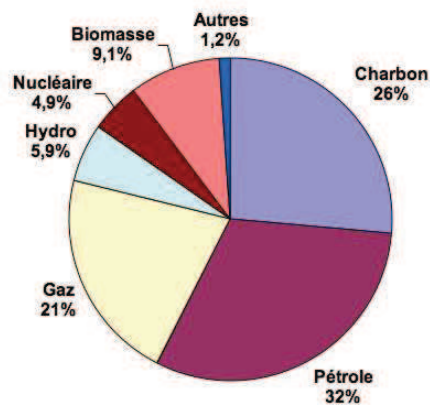
**Figure 1:** Relations entre les différentes formes d'énergie [Erreur ! Source du renvoi introuvable.]

Historiquement, le choix des sources d'énergie les plus utilisées a été dicté par le contexte économique, politique et scientifique de notre monde. Cependant, au cours des dernières années, la dimension environnementale est devenue incontournable et nécessaire dans ce choix. En effet, la diminution de l'émission de gaz à effet de serre est un enjeu important au niveau écologique et à résoudre parallèlement au besoin croissant en énergie sur la planète.



La problématique du choix d'une énergie viable, fiable et respectueuse de l'environnement à long terme est donc de nos jours, plus que jamais, de prime intérêt. Ce choix doit aussi être réalisé en tenant compte de l'ensemble des atouts et défauts des différentes formes et sources d'énergie afin d'obtenir un équilibre cohérent. Des informations quant au bilan d'utilisation des ressources et aux voies de remplacement explorées seront données dans la suite de cette section.

### 1.1. Bilan d'utilisation des ressources



**Figure 2:** Répartition des sources d'énergie dans le monde en 2008 <sup>[2]</sup>

La Figure 2 expose un bilan de répartition des différentes sources d'énergie. La majorité de l'énergie est issue de sources fossiles (charbon, gaz, pétrole), qui sont par définition en volume fini et principales productrices de CO<sub>2</sub>. Le besoin de trouver une source d'énergie « propre », disponible à long terme et permettant de subvenir aux besoins croissants de l'humanité va rapidement devenir une priorité.

Focalisons-nous maintenant sur le cas de la France.

*« Notre pays est la seule nation au monde où il y a autant de problèmes qu'ailleurs. »*

George Bernard Shaw

Si en France, 80 à 85 % de l'électricité consommée est produite par des centrales électronucléaires <sup>[Erreur ! Source du renvoi introuvable.]</sup>, source d'énergie hautement critiqué et critiquable, pour le transport, les sources d'énergie sont quasiment intégralement d'origine fossile. Dans les deux cas, il serait aussi intéressant de trouver des sources d'énergies alternatives, plus respectueuses de l'environnement et, idéalement, plus équitablement réparties sur la planète.

Ainsi, que ce soit à l'échelle nationale ou mondiale, l'ensemble de la communauté scientifique impliquée dans le domaine redouble d'efforts pour développer différentes sources d'énergie alternatives aux sources d'énergie d'origine fossile.

## 1.2. Les moyens déployés dans les nouvelles énergies

Il est vite apparu évident qu'il serait difficile de trouver une seule et unique source d'énergie pour combler l'ensemble de nos besoins. Quasiment toutes les sources d'énergie potentielles fournies par la Nature font l'objet de développements visant à les exploiter au mieux :

- L'éolien
- Le solaire
- L'hydraulique
- Marées, vagues
- Thermoélectricité
- Géothermie
- Et bien d'autres...

Ces différentes sources d'énergie présentent chacune des avantages et des inconvénients mais la plupart d'entre elles revêtent un caractère intermittent difficilement compatible avec les besoins et les attentes de nos sociétés. Il apparaît donc essentiel de pouvoir stocker cette énergie.

Excepté pour l'énergie d'origine hydraulique, qui assure cette fonction de stockage mais qui est déjà développée à saturation dans les pays développés, des moyens de stockage de l'énergie à grande échelle doivent être développés pour accompagner l'exploitation des autres sources d'énergie intermittentes.

Les systèmes de stockage d'énergie électrique sous forme chimique peuvent être potentiellement très intéressants.

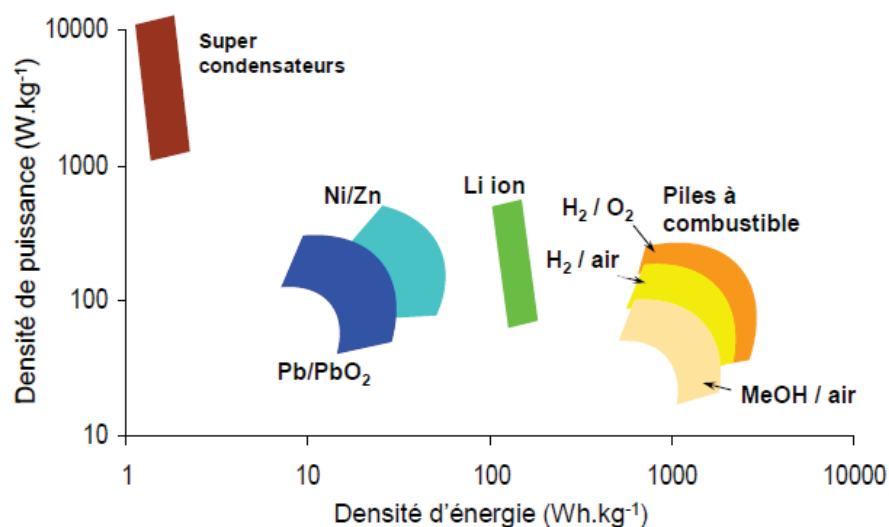


Figure 3: Diagramme de Ragone <sup>[3]</sup>

Le diagramme de Ragone présenté en Figure 3 permet de comparer les performances énergétiques de différents systèmes de stockage d'énergie électrique sous forme chimique. Il

située sur une échelle logarithmique la puissance spécifique (W/kg) en fonction de l'énergie spécifique du dispositif de stockage (W.h/kg). Il fournit ainsi deux caractéristiques fondamentales des systèmes de stockage d'énergie : leur autonomie et la rapidité à délivrer l'énergie. Dans le cadre des applications liées au transport, ou plus généralement pour les applications mobiles, les systèmes de stockage chimiques (piles ou batteries) s'avèrent particulièrement intéressants. Preuve en est les évolutions faites dans le domaine des batteries et des piles au cours des dernières années. Aujourd'hui, les batteries sont largement utilisées pour les applications nomades. Les récents progrès au niveau des batteries au lithium ont permis d'atteindre de très hautes densités d'énergie et donc, d'assurer une autonomie élevée à l'utilisateur. Cependant, les inconvénients résident dans la nécessité d'avoir un point de recharge fixe et des temps de charge non négligeable.

La pile à combustible représente donc une alternative intéressante à la technologie lithium ; tout d'abord grâce à une autonomie théorique supérieure pour une masse équivalente, ensuite, grâce à ce principe de recharge qui consiste à remplir un réservoir de combustible (donc quasiment instantané).

Reste à alimenter ce dispositif avec un combustible présentant une densité d'énergie intrinsèque la plus importante possible. Le gaz dihydrogène (abusivement appelé hydrogène) fait partie de ces combustibles potentiellement très intéressants. Il peut être produit par électrolyse de l'eau (par exemple), stocké, transporté... pour ensuite alimenter une pile à combustible qui convertira l'énergie chimique contenue dans l'hydrogène en électricité, n'émettant que de l'eau et de la chaleur comme sous produits. L'hydrogène peut ainsi être considéré comme un vecteur d'énergie.



**Figure 4 :** Voiture miniature à piles à combustible hydrogène avec électrolyseur [5]

En effet, parmi les différents systèmes de pile, la pile à combustible à hydrogène attire particulièrement l'attention, au même titre que sa technologie cousine (mais opposée) qu'est l'électrolyse de l'eau afin de produire l'hydrogène. Ainsi, de nombreux moyens sont mis en œuvre afin de développer les différentes briques technologiques de la filière hydrogène :

- Les piles à combustible
- L'électrolyse de l'eau
- Le reformage d'hydrocarbures
- La biomasse
- Le stockage de l'hydrogène

- La distribution de l'hydrogène

L'ensemble de ces points doit évoluer parallèlement afin que la filière devienne efficace et viable. Plusieurs initiatives récentes ont marqué l'actualité concernant l'hydrogène sur le plan international. Les constructeurs automobiles Daimler, Ford, General Motors/Opel, Honda, Hyundai, Kia, Renault/Nissan et Toyota, ont communiqué indépendamment l'intention de commercialiser des véhicules électriques à pile à combustible en quantité significative à partir de 2015. En Allemagne, Daimler s'est associé dans le même mouvement à un groupement d'industriels majeurs parmi lesquels Shell, Total, EnBW, Linde, Vattenfall, pour préparer le déploiement du réseau de stations services à hydrogène dans tout le pays nécessaire à la commercialisation des véhicules fabriqués à partir de 2015. Les Etats-Unis et le Japon viennent de confirmer les budgets affectés au développement des technologies de l'hydrogène. Une véritable compétition internationale s'engage dans ce domaine, avec des enjeux énergétiques, environnementaux et économiques importants.

Le CEA se présente comme un acteur majeur au niveau français et européen dans le domaine de l'hydrogène, des piles à combustible et de l'électrolyse PEM, ceci avec plus de 20 programmes collaboratifs sur la technologie piles à combustible initiés ces cinq dernières années. D'autres organismes de recherche sont fortement impliqués, comme le FCLab (Belfort), le LACCO (Poitiers), le LEPMI (Grenoble) et d'autres... à la seule échelle nationale. Malheureusement, malgré quelques industriels français (Renault/Nissan, Helion, Axane, Paxitech) commençant à commercialiser des systèmes, l'implication du secteur privé dans le domaine reste en deçà des espérances.

## 2. Les piles à combustible

« Sans pile, on perd la face. »

Pierre Desproges

Les piles à combustible sont un système de conversion d'énergie chimique en énergie électrique. L'utilisation de différentes espèces réactives (combustibles et comburants) permet d'atteindre des points de fonctionnement différents, dans des conditions variées (température, pression...). Ainsi, le potentiel aux bornes de la pile est théoriquement déterminé par le potentiel standard thermodynamique des deux demi-réactions électrochimiques ayant lieu à chaque électrode.

Le principe des piles à combustible ne diffère des piles électriques et des batteries que par le mode de stockage de l'oxydant (= comburant) et du réducteur (= combustible) qui proviennent désormais de l'extérieur de la pile. La pile à combustible est un système ouvert qui devrait donc fonctionner aussi longtemps que le combustible et le comburant lui sont fournis. Un courant électrique peut ainsi être obtenu de manière continue, aussi longtemps que l'alimentation en réactifs est maintenue.

### 2.1. PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Une telle pile est alimentée en dihydrogène à l'anode et en dioxygène à la cathode (nous simplifierons en utilisant les termes hydrogène et oxygène dans la suite du document).

La réaction complète d'un tel système est :



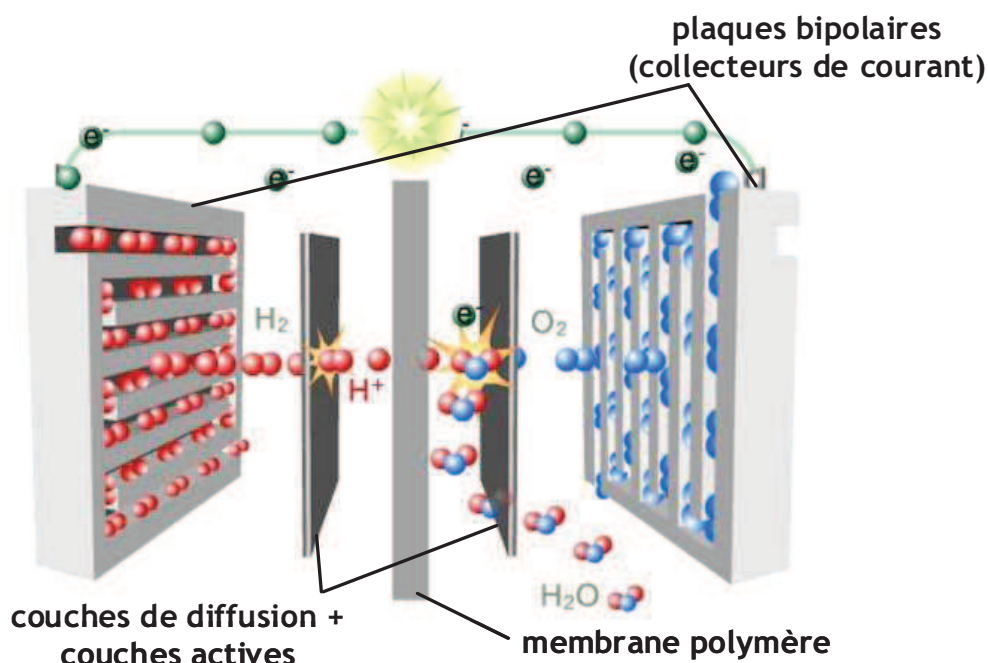
Elle se décompose selon les deux réactions d'électrode suivantes :

- A l'anode : oxydation de l'hydrogène :  

$$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad E^0 = 0\text{V vs. ENH}$$
- A la cathode : réduction de l'oxygène :  

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad E^0 = 1,23\text{V vs. ENH}$$

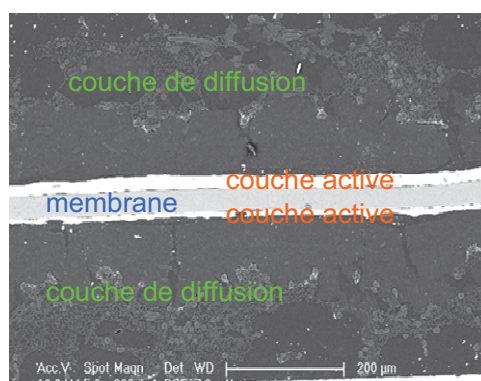
Le seul produit de réaction est donc de l'eau. Le transfert des protons produits par l'oxydation de l'hydrogène à l'anode vers la cathode s'effectue via un électrolyte solide qui se présente sous la forme d'une membrane conductrice des protons.



**Figure 5:** Schéma de principe d'une pile à combustible PEMFC <sup>[6]</sup>

Ces piles fonctionnent à basse température (inférieure à 100°C) ce qui permet un démarrage rapide dans des conditions de fonctionnement normales (c'est-à-dire la température ambiante) pour des applications nomades et dans les transports. Ces systèmes permettent aussi de ne pas utiliser de liquide corrosif, ils sont silencieux et possèdent une très grande densité énergétique.

Le cœur de pile est constitué d'un assemblage membrane-électrodes pressé entre deux plaques collectrices de courant qui assurent l'alimentation en gaz (voir Figure 5 et Figure 6). L'assemblage membrane-électrodes est composé de deux couches de diffusion gazeuse et de deux couches actives, formant les deux électrodes et d'une membrane polymère entre les deux. Une image en coupe de l'assemblage membrane électrode, réalisée au microscope électronique à balayage est présentée sur la Figure 6.



**Figure 6:** Image de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'un assemblage membrane-électrode vue en coupe

Les gaz alimentant la pile diffusent au travers de leurs couches de diffusion respectives jusqu'à atteindre la couche active. A l'anode, l'hydrogène est oxydé. Les protons sont transportés à travers la membrane puis réagissent avec l'oxygène réduit à la cathode pour former de l'eau. La membrane doit être imperméable aux gaz afin de bien séparer les deux compartiments gazeux. Elle doit également être isolante électroniquement pour que les électrons se déplacent d'une électrode à l'autre en empruntant un circuit électrique externe sur lequel est raccordé l'utilisateur.

## 2.2. Autres piles

De nombreux autres types de pile existent en fonction du combustible et de l'électrolyte utilisés. Cela est d'ailleurs un des avantages des piles à combustible, au sens large du terme, car elles permettent d'accéder à des gammes de puissance variées dans des conditions de fonctionnement très différentes <sup>[7]</sup>.

**Tableau 1:** Récapitulatif des différentes filières de pile à combustible <sup>[7]</sup>

Sigle	Appellation	Électrolyte	Température de fonctionnement (°C)	Niveau d'avancement (Puissance électrique)
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide ( <i>Solid Oxide Fuel Cell</i> )	$ZrO_2 - Y_2O_3$	700 à 1 000	prototype (100 kW)
MCFC	Pile à combustible à carbonate fondu ( <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i> )	$Li_2CO_3 / K_2CO_3$	650	prototype (2 MW)
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique ( <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i> )	$H_3PO_4$	200	série précommerciale (200 kW)
PEMFC	Pile à combustible à membrane ( <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> )	Polymère conducteur protonique	90	prototype (250 kW)
DMFC	Piles à combustible au méthanol direct ( <i>Direct Methanol Fuel Cell</i> )	Polymère conducteur protonique	60-90	Commercialisé (entre 20 W et quelques kW)
AFC	Pile à combustible alcaline ( <i>Alkaline Fuel Cell</i> )	KOH	80	prototype (10 kW) et production unitaire

Le Tableau 1 énumère les systèmes de pile les plus classiquement étudiés et fait un bilan de l'état d'avancement de ces technologies. Cependant, cette liste est non exhaustive et bien d'autres systèmes existent.



### 3. Points bloquants et défis économiques pour les PEMFCs

Le principal point bloquant pour la production à grande échelle de ces systèmes est probablement lié au coût car des systèmes très performants peuvent être obtenus en faisant abstraction des dépenses. Des recherches ont donc été entreprises dans le but de palier à cela. Pour certains éléments du système, d'importants développements technologiques ont permis des gains substantiels tant au niveau du coût que des performances. Cependant, d'autres composants demeurent encore trop onéreux et représentent les principales limitations à la commercialisation de tels systèmes à grande échelle.

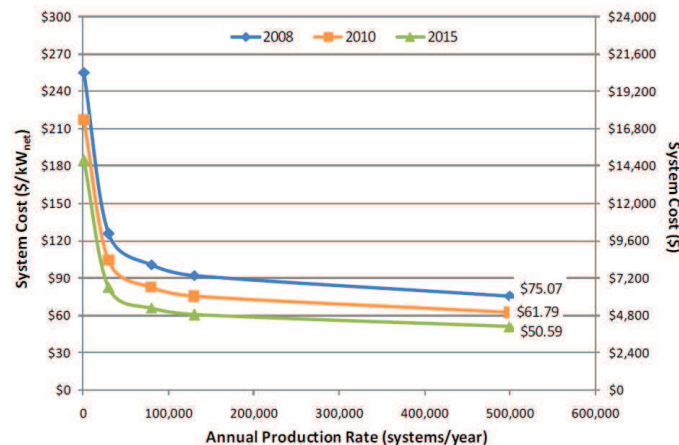


Figure 7: Evaluation du coût d'un système en fonction de la quantité produite par an<sup>[8]</sup>

La Figure 7 représente le coût estimé d'un système PEMFC en fonction du nombre de systèmes produits par an selon l'état de l'art atteint ou estimé pour trois années différentes (2008, 2010 et 2015). Elle fait en particulier apparaître une diminution très importante du coût unitaire sur les 100000 premières pièces (production en série). Cependant, une fois le palier atteint, nous constatons que la production massive ne permet plus une diminution notable des coûts. Il faut donc agir au niveau des différents éléments du système pour pouvoir aller au-delà. L'objectif est de diminuer significativement le coût total de production d'un système d'ici à 2015.

Un inventaire des différents composants sera présenté dans cette section, en soulignant les principaux freins à l'utilisation courante des PEMFCs.

#### 3.1. Matériaux et architectures des couches de diffusion gazeuse

La fonction primaire des couches de diffusion gazeuse (noté GDL, acronyme du terme anglais Gas Diffusion Layer) est de permettre une diffusion correcte des gaz réactifs alimentant la pile et d'évacuer les produits de réaction (eau, azote de l'air, chaleur). En outre, elle assure le contact électrique entre les plaques bipolaires et la couche active. Elle doit donc posséder une conductivité électrique la plus élevée possible. Enfin, elle sert de support mécanique sur lequel repose la couche active.

Ses caractéristiques principales sont donc liées à sa porosité, son caractère hydrophile : hydrophobe, sa conductivité électrique et thermique ainsi que son taux de compressibilité.



Une GDL classique est généralement composée d'un matériau carboné poreux (tissu, feutre ou papier élaboré à base de fibres de carbone) recouvert d'un matériau présentant une porosité plus fine appelé couche microporeuse. Cette couche microporeuse est habituellement constituée de noir de carbone, pour assurer la conductivité électronique, et de PTFE (Poly TetraFluoroEthylene), pour accentuer l'hydrophobicité et servir de liant.

### 3.2. Electrolyte : membrane échangeuse de protons

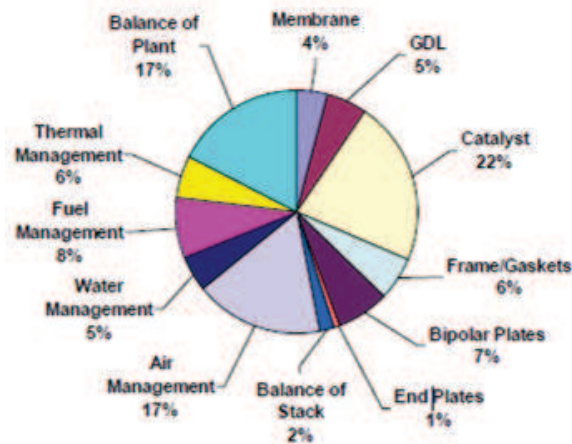
L'électrolyte d'une pile doit permettre la conduction des protons formés à l'anode vers la cathode mais aussi être autant que possible imperméable aux gaz réactifs et isoler électriquement les deux électrodes.

Les matériaux polymères de type acides perfluorosulfonés (PFSA) et en particulier le Nafion<sup>®</sup> sont sans aucun doute les plus utilisés. Ces matériaux révolutionnaires et exceptionnels à plus d'un titre présentent malgré tout certains défauts. Par exemple, leur conductivité protonique est fortement dépendante des conditions d'hydratation et de température, elles-mêmes influant fortement sur les contraintes dans la membrane. Cependant, pour l'instant, aucun autre polymère n'a permis de résoudre ces problèmes tout en conservant des performances de conductivité similaires aux acides perfluorosulfonés. La perméation des gaz réactifs au travers de la membrane est un autre problème rémanent de ce type de membrane ; Ce problème est d'autant plus accentué que la membrane utilisée est fine.

### 3.3. Couches actives et Catalyseurs

Le terme « couche active » désigne la zone où prennent place les réactions électrochimiques dans la pile. D'une épaisseur typique de l'ordre de 10 à 20  $\mu\text{m}$ , elle contient le catalyseur mis en forme dans une structure conductrice électronique et poreuse pour permettre l'accès des gaz réactifs et l'évacuation de l'eau. On y inclut généralement un ionomère identique à celui constituant l'électrolyte afin d'assurer la conductivité protonique dans le volume de la couche active.

Le catalyseur le plus largement utilisé de nos jours reste le platine. En effet, il présente les meilleures propriétés catalytiques parmi tous les éléments du tableau périodique vis-à-vis des réactions de réduction de l'oxygène et d'oxydation de l'hydrogène. Cependant, comme tout métal dit « noble », il est extrêmement coûteux (42  $\text{€} \cdot \text{g}^{-1}$  au 25/01/2011) et représente une part importante du prix de fabrication d'une pile à combustible (~20 à 25 %). La Figure 8 met en évidence la répartition des coûts de l'ensemble des éléments du système et fait clairement apparaître la part importante représentée par le catalyseur.



**Figure 8:** Répartition des coûts dans un système en 2008 selon *The US Department of Energy*<sup>[8]</sup>

Deux solutions sont alors envisageables :

- La réduction de la quantité de platine en optimisant son utilisation.
- Le remplacement de tout ou partie de ce métal par un catalyseur moins onéreux.

Pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène, relativement rapide et peu coûteuse en énergie, la diminution du chargement en platine s'avère efficace. Le problème majeur se situe donc à la cathode, lieu de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR), beaucoup plus lente et gourmande en énergie.

Outre les problèmes directement liés au catalyseur, une autre problématique typiquement étudiée est la corrosion du support de catalyseur. En effet, le catalyseur utilisé est constitué de particules de tétra hexaèdre de platine (souvent désignées comme quasi-sphériques ou sphériques, de façon abusive) dont le diamètre peut varier entre 2 et 5 nm, supportées sur des particules de noir de carbone. Au potentiel de fonctionnement de la cathode de la pile et à des températures supérieures à 60°C, ce noir de carbone peut s'oxyder en formant du CO<sub>2</sub> et conduire à une perte de catalyseur actif en rompant le contact électrique.

## 4. Les problèmes liés aux catalyseurs dans les PEMFCs et à la corrosion du support

Comme nous l'avons décrit précédemment, trouver un catalyseur suffisamment efficace vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène est un point essentiel et fait l'objet de nombreux travaux à travers le monde. Le coût élevé du métal noble qu'est le platine justifie cet engouement d'autant plus que, malgré ses très bonnes propriétés électrocatalytiques, il présente quelques faiblesses.

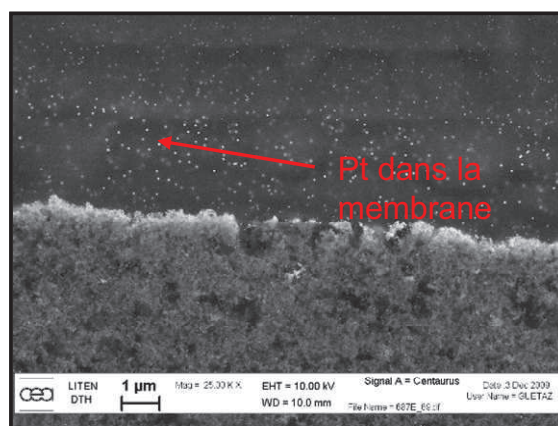
Nous allons rapidement passer en revue les problèmes rencontrés sur les catalyseurs à base de platine utilisés en pile à combustible. Nous pourrions ainsi mieux appréhender les enjeux de la recherche que ce soit pour diminuer sa quantité ou pour le remplacer.

### 4.1. Diffusion dans l'électrolyte

Ce phénomène se traduit physiquement par l'observation de platine métallique au sein même de l'électrolyte après plusieurs heures de fonctionnement en pile.

Ce problème peut être le résultat de plusieurs phénomènes combinés :

- L'oxydation du platine aux potentiels appliqués à la cathode.
- Les propriétés de conduction du conducteur protonique comme explicité dans la section précédente mais aussi conducteur cationique de façon plus générale.
- La diffusion de l'hydrogène à travers la membrane.



**Figure 9:** Image MEB faisant apparaître des particules de platine dans la membrane Nafion® [9]

L'oxydation du platine fait passer cet élément de sa forme métallique à une forme ionique (Pt(II) ou Pt(IV)). Une fois sous forme ionique, il peut diffuser et se répandre au sein de l'électrolyte qui est conducteur cationique. Lorsque ces cations entrent en contact avec de l'hydrogène diffusant dans la membrane, une réaction redox conduit à la réduction des ions platine et l'oxydation de l'hydrogène en protons. La Figure 9 met en évidence la présence de telles particules et montre qu'elles peuvent diffuser sur des distances relativement importantes

(plusieurs microns dans une membrane de 25 à 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur). Une fois le platine réduit dans la membrane, il n'est plus en contact électronique avec les électrodes, il n'est donc plus actif. Ainsi, bien que toujours dans le système, il sera tout de même considéré comme « inutile » et favorisera la dégradation du Nafion®.

#### 4.2. Maturation d'Ostwald

Ce phénomène est concrètement mis en évidence par l'observation de particules sphériques de platine présentant un diamètre supérieur à celui d'origine après quelques heures de fonctionnement. Ce processus spontané conduit à la croissance des plus grosses particules aux dépens des plus petites.

Ce phénomène thermodynamique est le fruit de la recherche d'un système à diminuer son énergie interne. Dans le cas d'un système de particules, les plus larges sont énergétiquement plus favorables car présentant un rapport volume sur surface plus élevé (et donc une énergie interne plus faible) que les particules plus petites. En résumant le phénomène, on peut dire que les particules les plus grosses continueront à grossir tandis que les plus petites tendront à disparaître en « nourrissant » les grosses. En outre, il traduit aussi l'évolution temporelle d'un système de particules hétérogène. En effet, si toutes les particules étaient de même taille, ce phénomène n'aurait pas lieu.

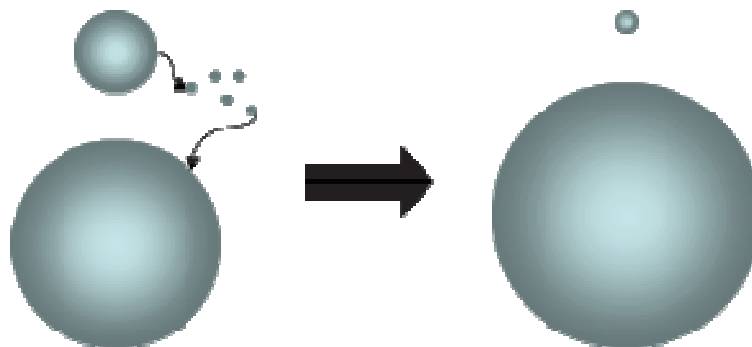


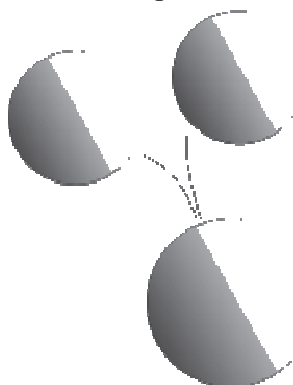
Figure 10: Image illustrant le principe de base de la maturation d'Ostwald<sup>[10]</sup>

Ce phénomène est décrit sur la Figure 10 où la plus petite des deux particules (en haut à gauche), moins énergétiquement stable que la seconde, va l'alimenter pour que cette dernière continue à évoluer vers une situation plus favorable.

#### 4.3. Recombinaison et coalescence

Cette fois, nous parlons d'une agglomération de particules augmentant le diamètre initial des particules. Deux particules pourront donc s'agglomérer sans pour autant que l'une des configurations soit plus stable que l'autre.

Comme dans le cas de la diffusion à travers la membrane, l'origine du problème vient de l'oxydation du platine, mais, au lieu de diffuser dans la membrane une fois sous forme ionique, ira se réduire électrochimiquement sur une autre particule. La création d'un nouveau germe ou la croissance d'une particule existante peut alors avoir lieu.



**Figure 11:** Image illustrant le principe de base de la coalescence de deux particules <sup>[11]</sup>

Contrairement au cas de la maturation d'Ostwald, aucune des particules d'origine ne présente une configuration énergétique plus favorable que l'autre. Ceci est mis en évidence par la Figure 11 sur laquelle les deux particules de départ sont de taille équivalente.

Remarque : même si l'origine physique des phénomènes est différente entre la recombinaison et la maturation d'Ostwald, il est en pratique pas toujours facile de les différencier car les changements morphologiques du catalyseur peuvent être identiques.

#### 4.4. Contamination

Le platine, victime de ses propres atouts, présente des capacités d'adsorption remarquables d'éléments chimiques indésirables. Ces éléments que nous cataloguerons de « polluants » ou « contaminants », s'ils ne sont pas désorbés par la suite, réduisent l'efficacité du catalyseur en diminuant sa surface électroactive active, c'est à dire la surface effective sur laquelle les réactions électrochimiques peuvent prendre place.

Parmi les principaux contaminants des piles à combustible, nous pouvons citer le monoxyde de carbone (CO), le soufre (S) et le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S). Ces contaminants sont parfois issus du support en carbone (par réaction avec les gaz réactifs de pile ou directement lors de son élaboration) et difficilement évitables. Il convient donc de s'accoutumer de leur présence et de chercher à réduire leur influence.

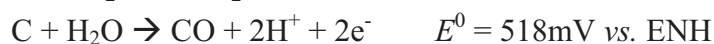
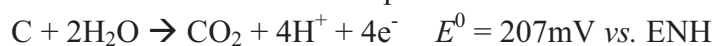
De façon générale, tous les catalyseurs sont susceptibles d'être sujet à ce type de problème, il sera donc nécessaire d'adapter le catalyseur au mieux en fonction des applications et de l'environnement de travail. Dans le cas du platine pour les PEMFC, le remplacement d'une partie du platine par un autre élément ou la modification de la structure cristallographique pourraient par exemple améliorer sa tolérance aux contaminants.

#### 4.5. Corrosion du support

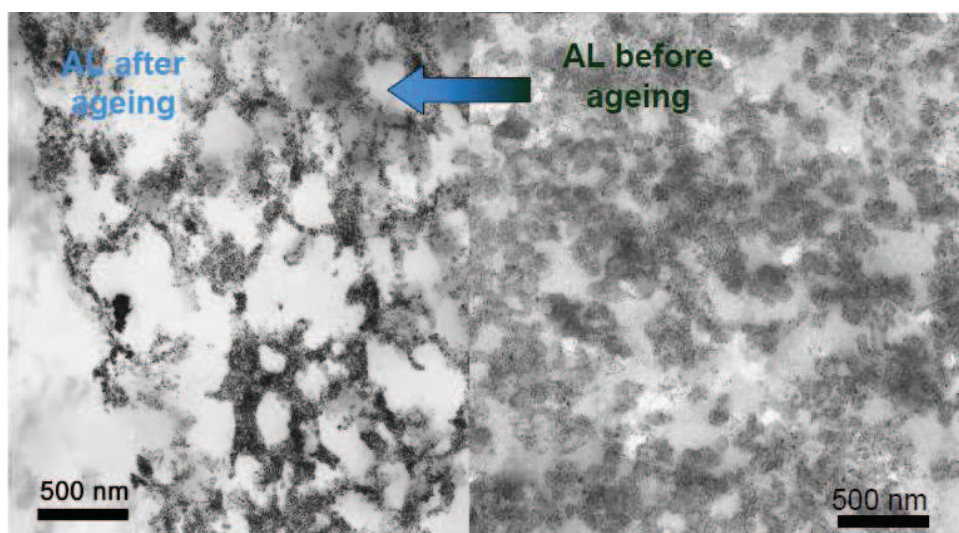
La corrosion du support, bien qu'à première vue indépendante du catalyseur lui-même, implique une perte de surface électroactive de catalyseur. En effet, en se corrodant, le contact électrique entre le collecteur de courant et la particule de catalyseur peut être, détérioré dans un premier temps puis totalement rompu. Des études sont donc menées pour remplacer le support classique en noir de carbone par d'autres formes de carbone (nanotubes, fullerènes...) moins sujettes à l'oxydation ou par d'autres matériaux.

La Figure 12 présente deux clichés réalisés par microscopie électronique à transmission avant et après utilisation de l'électrode. Une importante diminution du nombre de particules de carbone (sphères grises de 50 nm de diamètre) peut être constatée. Nous pouvons attribuer cette dégradation à la corrosion du carbone. Ce phénomène est plus particulièrement mis en évidence dans les zones proches des sorties de gaz <sup>[12]</sup>.

Les réactions de corrosion du carbone sont potentiellement les suivantes <sup>[13],[14]</sup> :



Du point de vue thermodynamique, la corrosion du carbone semble inéluctable au niveau de la cathode de la pile à combustible : les potentiels d'électrode sont très élevés et la réduction de l'oxygène conduit à la formation d'importantes quantités d'eau.



**Figure 12:** Image de Microscopie Electronique à Transmission (MET) faisant apparaître la corrosion du carbone d'une couche active : avant corrosion (à droite), après corrosion (à gauche) <sup>[9]</sup>

La taille de la zone dégradée apparente sur la Figure 12 permet de comprendre l'étendue des dégâts que la pile peut subir au cours du fonctionnement. Une fois le platine « libre », il peut évidemment être évacué avec l'eau produite par la pile mais il n'est tout de même pas impossible qu'il entre en percolation électrique avec le support non dégradé ou avec d'autres particules de platine. Ainsi, une partie du platine désolidarisé de son support carboné suite à la corrosion de son support, peut rester active.



**Conclusion :**

Nous avons pu prendre connaissance dans ce chapitre des enjeux et des différentes limitations de la technologie de pile à combustible PEMFC. En particulier, nous avons vu les points bloquants liés aux catalyseurs ; cet élément nécessaire à la pile fait l'objet de nombreuses recherches au niveau des techniques d'élaboration. Celui-ci faisant l'objet de nos travaux, nous allons maintenant nous intéresser aux différentes études menées pour l'améliorer.

## Bibliographie

- 1 Energie. *Dictionnaire Larousse*.
- 2 <http://www.technologie.ws/articles/les-diverses-sources-denergie/>
- 3 Rapport d'activité et de développement durable. *EDF*, 2009.
- 4 Cédric Grolleau. Etude d'électrocatalyseurs pour PEMFC en couche mince. Thèse de l'Université de Poitiers, 2009
- 5 <http://www.comptoirelectrique.com/idee-cadeaux/30187392-voiture-a-hydrogene-h-racer-20--station-service---the-next-generation.html>
- 6 Nicolas Guillet, Sylvie Escribano. Assemblages Membrane / Electrodes « La pile à combustible PEM, des composants aux performances ». Communication interne, 2008
- 7 Michel Cassir, Abdel Hammou, Claude Lamy, Philippe Stevens, Frédéric Novel-Cattin. Piles à combustible. *Technique de l'ingénieur*, 2000
- 8 DOE Hydrogen Program & Vehicle Technologies Program, 2009
- 9 Sylvie Escribano, Laure Guetaz. Performance and durability of low platinum loading MEA. *Fuel Cell Seminar*. San Antonio, 2010
- 10 <http://www.answers.com/topic/ostwald-ripening>
- 11 <http://fr.academic.ru/dic.nsf/frwiki/1613164>
- 12 Yuta Ishigami, Kenji Takada, Hiroshi Yano, Junji Inukai, Makoto Uchida, Yuzo Nagumo, Tsuyoshi Hyakutake, Hiroyuki Nishide, and Masahiro Watanabe. Corrosion of carbon supports at cathode during hydrogen/air replacement at anode studied by visualization of oxygen partial pressures in a PEFC--Start-up/shut-down simulation. *J. Power Sources* 196 (6):3003-3008, 2011.
- 13 Jayakumar Narayanasamy and Alfred B. Anderson. Mechanism of the electrooxidation of carbon monoxide on platinum by H<sub>2</sub>O. Density functional theory calculation. *J. Electroanal. Chem.* 554-555, 2003.
- 14 Yuta Ishigami, Kenji Takada, Hiroshi Yano, Junji Inukai, Makoto Uchida, Yuzo Nagumo, Tsuyoshi Hyakutake, Hiroyuki Nishide and Masahiro Watanabe. Corrosion of carbon supports at cathode during hydrogen/air replacement at anode studied by visualization of oxygen partial pressures in a PEFC – Start-up/shut-down simulation. *J. Power Sources* 196:3003-3008, 2011.





# Chapitre 2 : Les catalyseurs pour PEMFC

*Etat de l'art et objectifs de nos travaux*

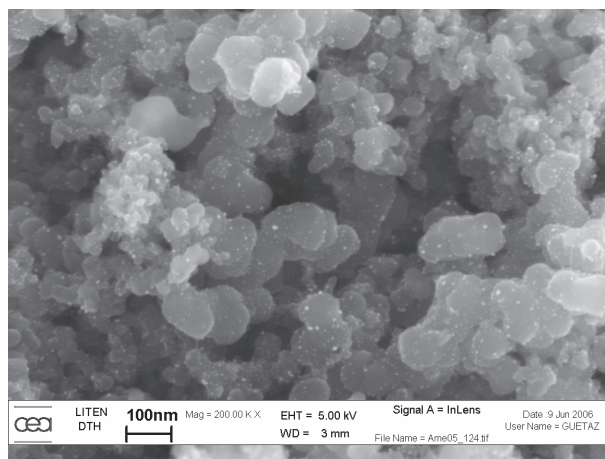
## SOMMAIRE

1. Les catalyseurs classiques : nanosphères de platine sur noir de carbone .....	28
2. Autres types de catalyseurs .....	33
3. La nanostructuration .....	35
4. L'électrodéposition .....	37
5. Nos objectifs .....	39
Bibliographie.....	41

Le but de ce chapitre sera de comprendre la démarche qui nous a amené à nous diriger vers la mise au point d'une technique d'élaboration de nanofils au travers d'une matrice. Après avoir brièvement répertorié les différents problèmes et points à améliorer dans le domaine des catalyseurs, nous allons maintenant examiner les différentes structures catalytiques et les différentes voies d'élaboration explorées par la communauté scientifique. Nous essayerons de présenter les avantages et inconvénients de ces différentes formes de catalyseurs évoqués.

## 1. Les catalyseurs classiques : nanoparticules de platine sur noir de carbone

Depuis les avancées majeures réalisées dans les années 1990 conjointement au Los Alamos National Laboratories (LANL) et Texas A&M University (TAMU) <sup>[1]</sup>, le catalyseur le plus largement utilisé est composé de nanosphères de platine supportées sur du noir de carbone. Ce type de catalyseur est généralement obtenu par réduction chimique d'un sel de platine. Il existe plusieurs fournisseurs industriels de ces catalyseurs. Nous pouvons ainsi citer le groupe japonais Tanaka Kikinzoku Group, les allemands BASF et Umicore, le britannique Johnson Matthey etc...



**Figure 13:** Image MEB d'une couche active comprenant un catalyseur largement étudié de particules quasi-sphériques de platine sur carbone <sup>[2]</sup>

La Figure 13 présente une image de poudre de catalyseur de platine supporté sur du carbone obtenue au microscope électronique à balayage. Les particules plus ou moins agrégées dont la taille caractéristique atteint 50 à 100 nm sont les particules de carbone utilisées comme support. Les points blancs sont des nanoparticules de platine de quelques nanomètres de diamètre.

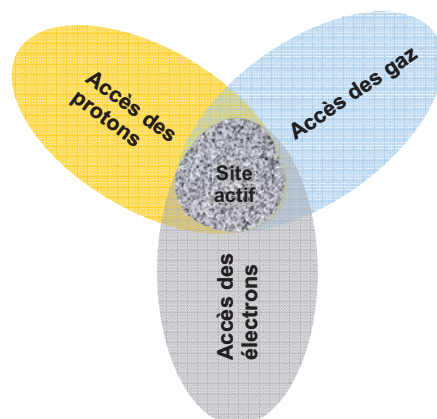
Cette poudre de catalyseur est généralement mélangée avec divers solvants et liants pour obtenir une suspension (souvent appelée « encre ») de rhéologie contrôlée qui est compatible avec le procédé utilisé pour réaliser les électrodes. Il existe différents types de procédés, tous relativement proches de ceux développés industriellement pour l'impression. Par analogie, la suspension catalytique est souvent dénommée « encre ». Les techniques d'impression les plus largement utilisées sont les suivantes :

- La sérigraphie, technique reposant sur l'utilisation d'un écran entre le substrat et l'encre. Elle permet de travailler avec des encres à extrait sec élevé et de définir des motifs en fonction de l'écran utilisé.
- Le jet d'encre, procédé de dépôt de gouttes en continu ou contrôlée pour décrire des motifs particulier. Les quantités déposées peuvent être relativement faibles et correctement maîtrisées.
- La flexographie, méthode d'impression en relief par transfert direct d'un motif sur un rouleau, imprégné par une encre, vers un substrat.
- La pulvérisation, technique d'application utilisant un gaz vecteur sous pression propulsant l'encre au travers d'un injecteur. Elle permet des dépôts de faible quantité mais nécessite une encre très liquide (beaucoup de solvant), stable et très bien dispersée pour éviter la sédimentation des particules solides et l'obturation de l'injecteur.

Ces procédés d'impression ne permettent d'obtenir qu'une maîtrise plus ou moins aléatoire de la structure de l'électrode ainsi obtenue : les particules de catalyseur ne sont pas assurées d'être en contact électrique ou protonique après l'élaboration de la couche active. D'autre part, pouvons-nous assurer que l'ensemble des particules métalliques sont accessibles aux gaz réactifs ? Même si les avis sont partagés, il est généralement admis qu'une part non négligeable du platine utilisé pour l'élaboration d'une couche active standard est inactif<sup>[3]</sup>. Ce point soulève la représentation de la zone triple (souvent appelé « point triple » par abus de langage) où doit se situer une particule de catalyseur.

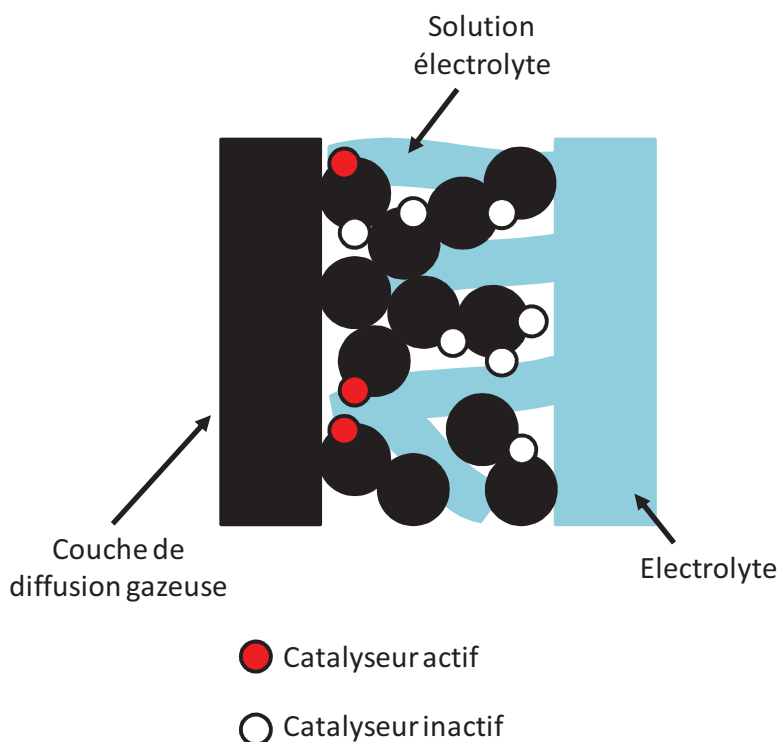
La zone triple est définie comme étant un lieu où les trois conditions de fonctionnement du catalyseur sont réunies :

- Contact électrique avec le circuit électrique externe
- Contact protonique avec la membrane
- Accès des gaz depuis les plaques d'alimentation



**Figure 14:** Schéma de principe de localisation d'un site actif

Un site réactionnel du catalyseur est donc dit « actif » s'il vérifie ces trois conditions, comme illustré sur la Figure 14. La Figure 15 présente des exemples de particules remplissant ou non cette condition au sein d'une couche active. Les électrons sont transportés dans la couche active par les nanoparticules de carbone qui sont en contact les unes avec les autres. Les protons sont transportés par les « rubans » d'ionomère. Le gaz doit diffuser à travers cette structure plus ou moins poreuse. Les nanoparticules de platine électrochimiquement actives sont symbolisées par de petits disques rouges tandis que celles qui sont inactives le sont par des cercles noirs.

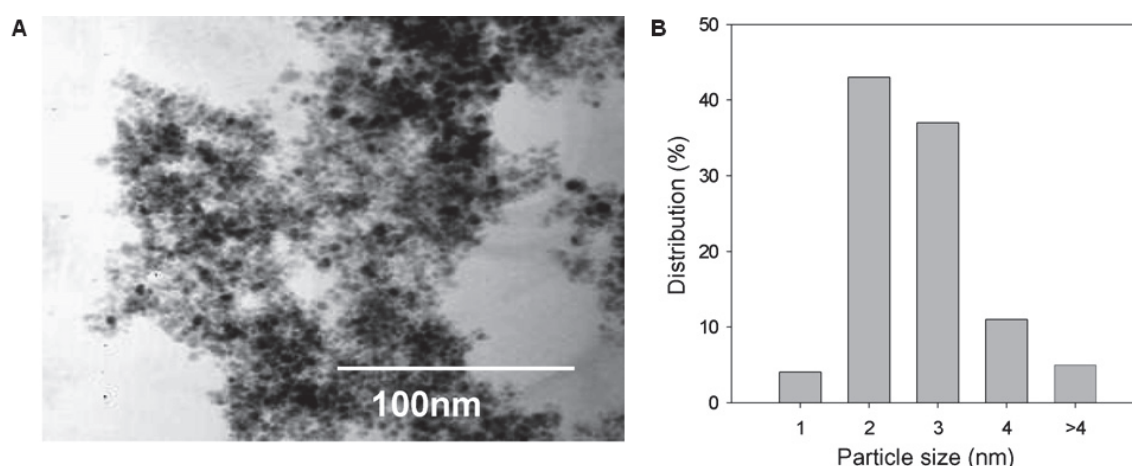


**Figure 15:** Schéma de couche active illustrant la différence entre particules actives et inactives

Nous pouvons constater que seule une fraction minime des particules de platine peut remplir les conditions requises pour être électrochimiquement active. Ce type de catalyseur et sa méthode de mise en forme rendent inévitable la perte d'au moins une de ces conditions

pour de nombreuses particules. Les seules voies d'amélioration possibles se limitent à l'optimisation de la formulation de l'encre et au choix de la meilleure méthode d'application.

D'autres techniques, telle que le dépôt chimique en phase vapeur ou la pulvérisation cathodique, permettent de réaliser des dépôts sans passer par cette étape d'élaboration d'encre. Des travaux menés pour réaliser des nanoparticules de platine par des méthodes autres que la réduction chimique classique ont été réalisés ; Par exemple, par dépôt chimique en phase vapeur couplé par un plasma micro-onde <sup>[4]</sup>, permettant d'obtenir des particules de platine de taille similaire à celles obtenues par réduction chimique.



**Figure 16:** Image MET (A) d'un composé Pt/C et distribution de taille de particules de Pt (B) <sup>[4]</sup>

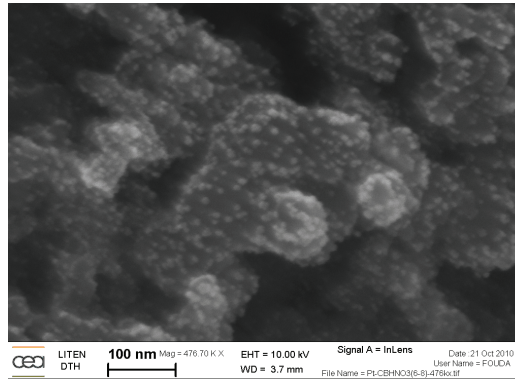
Cette méthode présente des résultats intéressants dans le but de réduire les tailles de particules. Elle offre un bon contrôle de la taille mais reste limitée au niveau de la localisation. Selon la même idée, des dépôts physiques en phase vapeur ont aussi été réalisés. A nouveau, bien que ces techniques permettent d'obtenir des particules sphériques, tout comme la réduction chimique, elles n'assurent pas la localisation du catalyseur au point triple.

Dans le but d'imposer au moins l'une des conditions du point triple, le dépôt électrochimique est rapidement apparu comme une technique potentiellement intéressante, étudiée depuis de nombreuses années <sup>[5]</sup>. En effet, elle permet de s'assurer que les particules de métal déposées électrochimiquement seront au minimum en contact électronique avec le circuit externe. Certes, deux autres exigences sont encore à valider mais au moins l'une des trois sera directement obtenue par les propriétés intrinsèques de la méthode.

Remarque : dans la suite de ce manuscrit, et pour des raisons de commodité, nous utiliserons souvent l'anglicisme « électrodéposition » pour désigner le dépôt électrochimique.

Des études ont donc été menées afin d'élaborer, par électrodéposition, des particules aussi petites qu'avec les techniques précédentes. De tels travaux, notamment menés par F. Fouda-Onana et N. Guillet au sein du laboratoire LCPem au CEA/LITEN <sup>[6]</sup>, ont permis d'obtenir des particules de platine de faible taille (5 à 8 nm) et correctement dispersées pour des chargements en métal de l'ordre de 200  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La Figure 17 montre une image au

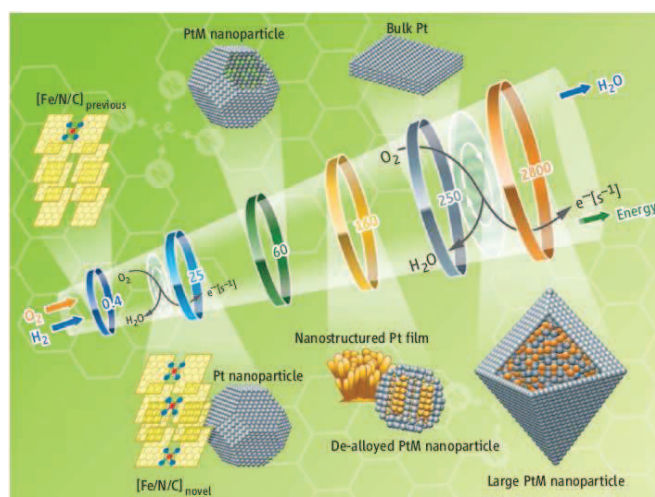
microscope électronique à balayage d'une électrode préparée par électrodéposition du platine à la surface d'un support carboné. Les nanoparticules de platine apparaissent sous la forme de sphères claires à la surface des agrégats de carbone.



**Figure 17:** Image MEB de particules de platine électrodéposées sur noir de carbone <sup>[6]</sup>

## 2. Autres types de catalyseurs

La recherche de catalyseurs possédant des propriétés électrocatalytiques supérieures à celles du platine a donné lieu à de nombreux développements avec des approches plus ou moins originales. L'ensemble de ces études, quelques soient les chemins empruntés, est mené avec un objectif commun de réduction du coût qui passe par l'optimisation de la couche active.



**Figure 18:** Fréquence de conversion catalytique (turnover frequency : TOF) de catalyseurs en fonction de leur taille et leur composition <sup>[7]</sup>

La Figure 18 présente schématiquement les ordres de grandeur de la fréquence de conversion électrocatalytique de différents matériaux présentant un intérêt dans le domaine de la catalyse pour les piles à combustible. Elle indique notamment que, pour le platine pur, cette fréquence diminue lorsque la taille des particules diminue. En tenant compte des indications de fréquence de réaction sur les matériaux fournies par la Figure 18, des recherches sont menées afin de trouver le meilleur compromis pour augmenter cette fréquence tout en diminuant la quantité de platine.

Depuis le milieu des années 1990 et la découverte que des alliages de platine avec des métaux de transition de la troisième ligne du tableau périodique (Ni, Fe, Co...) présente des activités catalytiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène supérieures à celle du platine seul <sup>[8]</sup>, de nombreux alliages métalliques ont été ainsi testés. Toujours d'après la Figure 18, l'utilisation d'alliages métalliques permettrait de diminuer la quantité de platine tout en conservant une taille de particules importante, présentant une fréquence de réaction élevée. Ces alliages présentent l'avantage certain de diminuer la quantité de platine en le remplaçant partiellement mais n'offrent pas forcément une bonne stabilité à long terme. Ils peuvent aussi permettre une plus grande tolérance vis-à-vis de certains polluants (PtRu par exemple). De façon générale, en plus de diminuer la quantité de platine, les alliages métalliques sont utilisés dans le but de modifier ses propriétés pour remplir les besoins et combler ses défauts.



Mais le plus gros intérêt, « la quête du Graal », réside dans l'obtention d'un catalyseur sans platine. Une telle découverte permettrait de réduire drastiquement les coûts de fabrication d'une pile à combustible. Cependant, jusqu'à présent, les performances des quelques catalyseurs de ce type sont largement inférieures à l'état de l'art.

Nous pouvons par exemple citer l'utilisation de porphyrines ou de phthalocyanines combinées avec un atome métallique <sup>[9]</sup> (généralement fer ou cobalt) ou des alliages métalliques <sup>[10]</sup>. Des études récentes ont également mis en jeux des polymères conducteurs électroniques (PANI, PPy, PEDOT) associés à des métaux non nobles <sup>[11]</sup>. Des études plus poussées doivent cependant être menées pour essayer d'améliorer les performances et la durabilité des systèmes.

L'intérêt de ces différents catalyseurs, ou plutôt l'intérêt de les améliorer, est largement mis en évidence dans une étude menée par H.A. Gasteiger *et al* <sup>[12]</sup>. Elle résume parfaitement les différents axes étudiés et fournit les bases de réflexion pour les améliorations à y apporter. L'un des aspects que nous retiendrons est que la diminution des tailles de particule va à l'encontre de leur fréquence de conversion. L'augmentation des performances des catalyseurs passerait plutôt par une augmentation des tailles des particules en maîtrisant leur morphologie et leur composition chimique.

Finalement, outre son remplacement, l'autre moyen d'améliorer l'utilisation du platine, sans augmenter la taille des particules, est la nanostructuration afin d'optimiser le rapport surface sur volume, primordial dans les phénomènes de catalyse, tout en garantissant une fréquence de conversion catalytique élevée.

### 3. La nanostructuration

Au cours des dernières années, la nanostructuration des objets est devenue un sujet d'étude très important pour de très nombreuses applications. Dans le cas de la catalyse, le premier intérêt vise évidemment à l'augmentation du rapport surface sur volume (intrinsèquement induite par la diminution des dimensions) mais aussi, la modification de certaines propriétés physico-chimiques des objets. En effet, l'élaboration d'objets de dimensions aussi faibles modifie les propriétés de ces objets ou leur en confère de nouvelles. Dans certains cas, les matériaux structurés à l'échelle du nanomètre présenteront par exemple des propriétés d'interactions onde-matière différentes que le même matériau dont la taille caractéristique sera de l'ordre du micromètre.

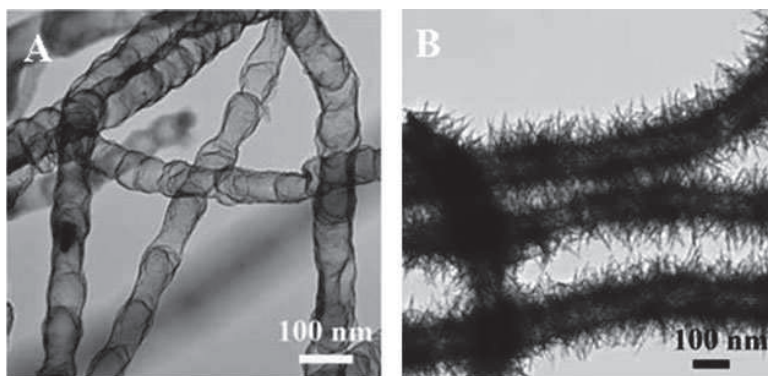
Ces nouvelles propriétés sont encore bien mal connues mais la communauté scientifique fonde de grands espoirs dans la nanostructuration des objets.

Dans le domaine des piles à combustible, l'idée est d'obtenir des nanostructures présentant d'importantes surfaces spécifiques mais aussi, plus hypothétiquement, d'autres propriétés intéressantes. Parmi celles-ci, nous pourrions par exemple imaginer une meilleure tolérance aux différents contaminants, de meilleures propriétés de durabilité... En s'appuyant à nouveau sur la Figure 18 page 33, nous pouvons remarquer que les nanostructures pourraient permettre d'augmenter la fréquence de réaction tout en gardant une surface spécifique élevée.

Dans le cadre de ce travail, et pour mieux cerner le terme vaste de « nanostructuration », nous considérerons que la nanostructuration est la mise en place d'une réelle nano-architecture. Ainsi, les nanosphères de platine supportées sur du carbone présentées dans la première section de ce chapitre ne seront pas considérées comme telle bien que faisant partie des nano-objets.

Différentes techniques existent afin de créer une nanostructure. Les plus connues sont évidemment issues des techniques de la microélectronique, ayant déjà fait leurs preuves. On peut citer les deux principales méthodes de dépôt physiques ou chimique en phase vapeur.

Depuis peu, les synthèses chimiques ont été largement étudiées et développées en vue de modifier la morphologie des dépôts classiquement obtenus. S. Sun *et al* <sup>[13],[14]</sup> ont ainsi obtenu des résultats remarquables permettant la croissance de nanofils de platine sur du noir de carbone ou des nanotubes de carbone. La Figure 19 présente des images obtenues par microscopie électronique à transmission de tels exemples de réalisation.



**Figure 19:** Images MET avant (A) et après dépôt par voie chimique de nanofils de platine (B) sur nanotubes de carbone dopés N <sup>[14]</sup>

Des travaux similaires ont aussi été menés par J. Kim *et al.* mais en obtenant cette fois des nanosphères de platine sur nanotubes de carbone <sup>[15]</sup>.

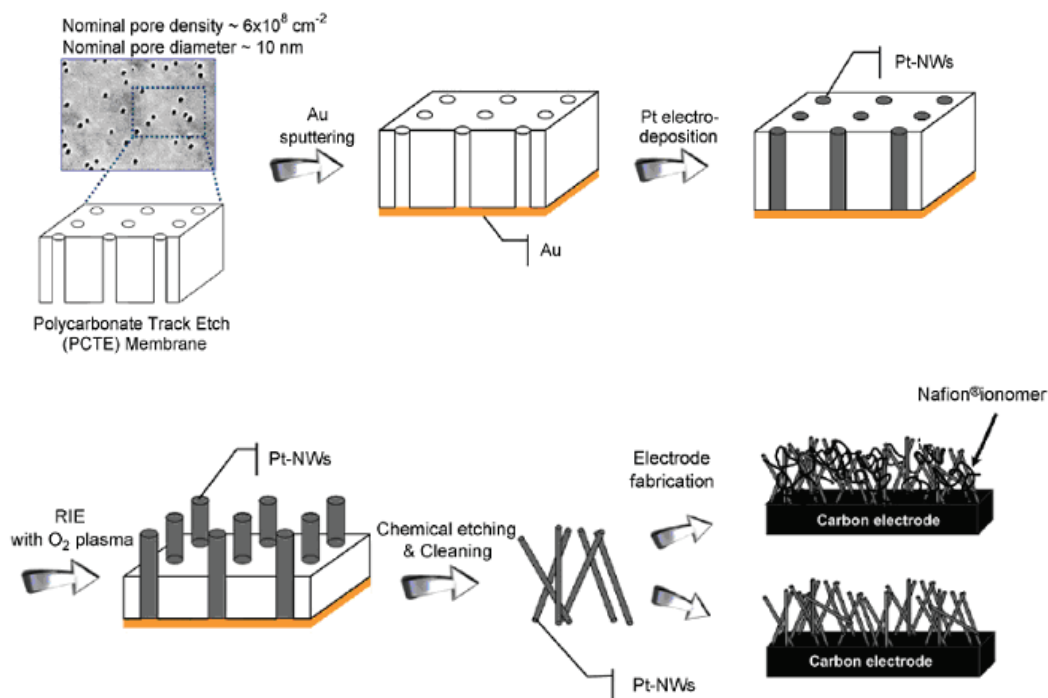
Cependant, l'un des principaux défauts de cette technique réside dans la non-localisation des objets formés. En effet, la croissance est initiée aléatoirement sur l'ensemble de la surface et aucun paramètre simple ne permet de modifier cet état de fait. Ainsi, il n'est pas envisageable de réaliser une réelle architecture à l'échelle nano dont la densité de nanofils pourrait être modifiée. Or, nous pensons que ce paramètre peut avoir une influence particulièrement importante vis-à-vis des propriétés catalytiques de la structure. Au-delà de cette limite, l'architecture proposée présente des avantages intéressants (conductivité des nanotubes de carbone, porosité autour de ces nanotubes).

Pour améliorer la localisation contrôlée de nanofils, nous pouvons utiliser une matrice afin d'obtenir des structures localisées. Dans cet esprit, J.F. Rohan *et al.* <sup>[16]</sup> ont mis au point une technique d'élaboration de nanotubes métalliques avec l'aide d'une matrice en polycarbonate. L'intérêt est indéniable car la méthode reste simple mais permet, contrairement à la réduction chimique présentée au dessus, de localiser précisément le dépôt dans les pores de la matrice. En ouvrant le champ d'étude de cette méthode, nous pouvons imaginer l'utilisation de matrice dont les pores seraient localisés selon les besoins.

L'idée suivante, pour aller plus loin serait donc d'utiliser une matrice et de faire croître des nanofils par réduction électrochimique. Cela validerait directement l'une des trois conditions du point triple nécessaire pour un catalyseur de PEMFC, à savoir le contact électrique.

## 4. L'électrodéposition

Nous allons présenter différents dépôts électrochimiques à travers un réseau de pores déjà réalisés. Le principe de cette méthode a été très bien expliqué au travers des travaux de S.M. Choi et *al* <sup>[17]</sup> qui ont mis au point une méthode de préparation de nanofils en platine, qu'ils ont ensuite testé à l'anode d'une pile DMFC, c'est à dire pour l'oxydation du méthanol.



**Figure 20:** Illustration du principe de réalisation de nanofils de platine pour l'oxydation du méthanol par électrodéposition à travers une matrice polycarbonate <sup>[17]</sup>

Comme illustré sur la Figure 20, le dépôt est réalisé dans les pores d'une matrice en polycarbonate préalablement métallisée d'or sur l'une des faces. La couche d'or, obtenue par pulvérisation cathodique, permet d'obstruer correctement la base des pores (une épaisseur de film d'or équivalente à trois fois le diamètre des pores est généralement requise) et d'obtenir le contact électronique pour la réduction électrochimique dans un électrolyte contenant un sel de platine. Suite au dépôt, la matrice est dissoute dans du dichlorométhane puis les nanofils sont arrachés du support en or grâce à l'utilisation d'un bain à ultrasons pour être finalement déposés à la surface d'une électrode en carbone.

D'autres travaux à peu près semblables ont fait intervenir d'autres types de matrice (notamment en alumine) mais le principe reste globalement le même.

Le procédé présente l'intérêt d'obtenir simplement des nanofils de dimensions contrôlées par les propriétés physiques des matrices et les conditions expérimentales de dépôt électrochimique. De plus, contrairement à des techniques plus complexes, telles que les dépôts sous vide, la méthode est relativement peu coûteuse. Elle offre donc un avantage certain pour une potentielle industrialisation. Cependant, l'avantage intrinsèque de la méthode

consistant à fournir des objets nano-architecturés directement en contact électrique avec le substrat n'est pas garanti. Cela vient donc briser les espoirs d'avoir un catalyseur directement utilisable et remplissant obligatoirement l'une des conditions du point triple. Pour pouvoir conserver le contact électrique et directement utiliser le dépôt comme couche active d'une électrode, il faudrait remplacer le dépôt de la couche dense d'or par le dépôt d'un matériau conducteur qui permet de conserver l'accès des gaz.

## 5. Nos objectifs

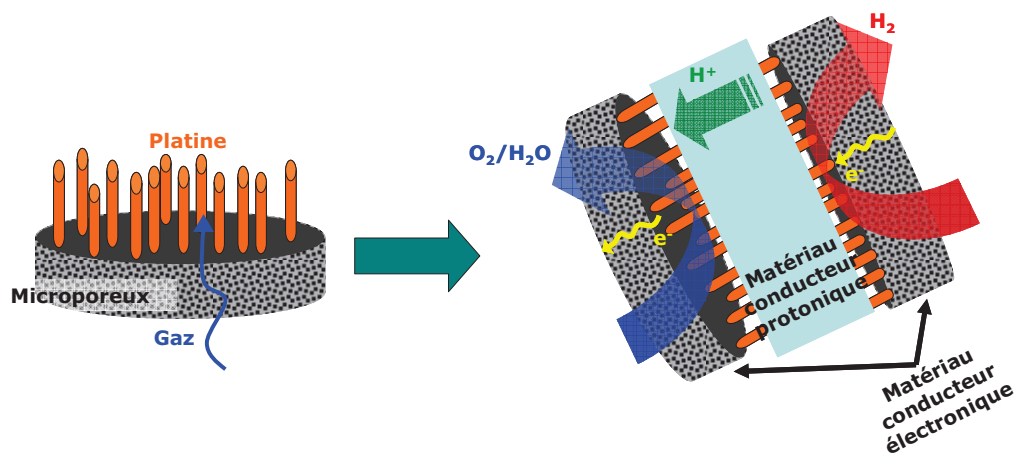
A la vue de l'ensemble des travaux menés et des espoirs vis-à-vis de la nanostructuration de catalyseurs pour les piles à combustible, l'objectif de ce travail a été de développer un procédé permettant de réaliser un dépôt de nanofils métalliques directement sur un matériau microporeux. Une telle architecture serait alors directement utilisable comme électrode de piles à combustible car autorisant la circulation des gaz à travers le substrat de dépôt.

Ce procédé, sans être totalement révolutionnaire car largement inspiré de différentes méthodes déjà existantes, propose de réunir leurs différents avantages pour aboutir à une technique innovante. Bien que les points clés soient déjà maîtrisés :

- Nanofils de platine ;
- Electrodeposition à travers une matrice ;
- Matériaux microporeux ;

L'alliance des trois se révèle être un réel défi technologique pour aboutir à une architecture nouvelle et innovante.

C'est ce que nous nous proposons de réaliser et de mettre au point au cours de ces travaux dans le but de faire les premières études de cette structure nouvelle et d'ouvrir de nouvelles possibilités avec un procédé simple pour la réalisation de couches actives ordonnées à l'échelle nanométrique pour PEMFC.



**Figure 21:** Illustration de l'électrode théorique recherchée et de l'assemblage membrane-électrode correspondant (en orange = catalyseur)

La Figure 21 est une représentation schématique de l'architecture idéalement recherchée : les nanofils métalliques forment un tapis à la surface d'un matériau conducteur électronique présentant une porosité suffisante pour que les gaz réactifs puissent le traverser aisément. Ce type de dépôt présente aussi l'avantage d'être situé uniquement en surface du substrat et d'obtenir des couches actives de faibles épaisseurs. Des couches actives minces semblent être un avantage important pour augmenter l'efficacité du platine <sup>[18]</sup>.

Le catalyseur le plus étudié dans ces travaux sera évidemment le platine mais, une fois le procédé mis en place, nous chercherons tout de même à explorer le remplacement de tout ou partie de ce dernier par d'autres matériaux.

Dans un premier temps nous essayerons de maîtriser au mieux l'électrodéposition à travers une matrice sur substrat microporeux et de comprendre les phénomènes de croissance. Les matrices utilisées étant des matrices commerciales, nous nous proposerons entre autre de diminuer au maximum le diamètre des fils en fonction de ce qui est disponible sur le marché. Afin de caractériser les dépôts, nous utiliserons différentes techniques physiques et électrochimiques. Dans un second temps, nous réaliserons des tests permettant d'évaluer les performances électrocatalytiques de telles structures comme catalyseur de cathode de piles à combustible. Ces caractérisations seront réalisées sur des dispositifs de test en demi-pile ainsi qu'en cellule de pile à combustible complète.

L'intérêt des travaux est de mettre en évidence la faisabilité de réalisation d'une structure aussi complexe. Le procédé sera amélioré au mieux pour obtenir des propriétés catalytiques intéressantes, ou, tout du moins, montrer l'intérêt de continuer les recherches d'une méthode perfectible.

Le but à long terme est de mettre en place une technique simple et peu coûteuse pour obtenir une telle nano-architecture.

## Bibliographie

- 1 S. Mukerjee. Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis. *J. Appl Electrochem.* 20 (4):537-548, 1990.
- 2 L. Guetaz. Image MEB, 2006.
- 3 Xiaoliang Cheng, Baolian Yi, Ming Han, Jingxin Zhang, Yaguang Qiao, and Jingrong Yu. Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources* 79 (1):75-81, 1999.
- 4 Marek Marcinek, Xiangyun Song, and Robert Kostecki. Microwave plasma chemical vapor deposition of nano-composite C/Pt thin-films. *Electrochem. Commun.* 9 (7):1739-1743, 2007.
- 5 F. Gloaguen, J. M. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, and R. Vogel. Platinum electrodeposition on graphite: electrochemical study and STM imaging. *Electrochim. Acta* 44 (11):1805-1816, 1999.
- 6 F. Fouda-Onana, F. Nores Pondal, N. Guillet, M.I. Binhazaa. Directly growing electrodeposited platinum on gas diffusion layer as fuel cell electrode. *Fundamentals and Developments of Fuel Cells*, Grenoble, 2011.
- 7 H.A. Gasteiger and N.M. Markovic. Just a Dream –or Future Reality? *Science* Vol 324 - 3 april 2009.
- 8 Sanjeev Mukerjee and Supramaniam Srinivasan. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. *J. Electroanal. Chem.* 357 (1-2):201-224, 1993.
- 9 Michel Lefebvre, Eric Proietti, Frédéric Jaouen, and Jean Pol Dodelet. Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Science* 324 (5923):71-74, 2009.
- 10 Yongjun Feng, Aldo Gago, Laure Timperman, and Nicolas onso-Vante. Chalcogenide metal centers for oxygen reduction reaction: Activity and tolerance. *Electrochim. Acta* 56 (3):1009-1022, 2011.
- 11 Nicolas Alonso-Vante, Sandro Cattarin, and Marco Musiani. Electrocatalysis of O<sub>2</sub> reduction at polyaniline+molybdenum-doped ruthenium selenide composite electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 481 (2):200-207, 2000.
- 12 H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, and F.T. Wagner. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (1-2):9-35, 2005.
- 13 Shuhui Sun, Frédéric Jaouen, and Jean-Pol Dodelet. Controlled Growth of Pt Nanowires on Carbon Nanospheres and Their Enhanced Performance as Electrocatalysts in PEM Fuel Cells. *Advanced Materials* 20 (20):3900-3904, 2008.
- 14 Shuhui Sun, Gaixia Zhang, Yu Zhong, Hao Liu, Ruying Li, Xiaorong Zhou, and Xueliang Sun. Ultrathin single crystal Pt nanowires grown on N-doped carbon nanotubes. *Chem. Commun.* (45):7048-7050, 2009.
- 15 Junhyung Kim, Seung Woo Lee, Christopher Carlton, and Yang Shao-Horn. Pt-Covered Multiwall Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction in Fuel Cell Applications. *The J. Phys. Chem. Letters* 2 (11):1332-1336, 2011.
- 16 James F. Rohan, Declan P. Casey, Bernadette M. Ahern, Fernando M. F. Rhen, Saibal Roy, David Fleming, and Simon E. Lawrence. Coaxial metal and magnetic alloy nanotubes in polycarbonate templates by electroless deposition. *Electrochem. Commun.* 10 (9):1419-1422, 2008.
- 17 S.M. Choi, J.H. Kim, J.Y. Jung, E.Y. Yoon, and Won Bae Kim. Pt nanowires prepared via a polymer template method: Its promise toward high Pt-loaded electrocatalysts for methanol oxidation. *Electrochim. Acta* 53 (19):5804-5811, 2008.



- 18 Myoungseok Lee, Makoto Uchida, Donald A. Tryk, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe. The effectiveness of platinum/carbon electrocatalysts: Dependence on catalyst layer thickness and Pt alloy catalytic effects. *Electrochim. Acta* 56 (13):4783-4790, 2011.



# Chapitre 3 : Partie expérimentale

## *Outils et principes de base*

### SOMMAIRE

<b>1. Caractérisations électrochimiques.....</b>	<b>45</b>
1.1. Cellule à trois électrodes .....	45
1.2. Voltampérométrie cyclique .....	46
1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	49
1.4. Le monoxyde de carbone, molécule sonde électrochimique .....	51
<b>2. Caractérisations physiques.....</b>	<b>56</b>
2.1. Microscopie .....	56
2.1.1. Microscopie électronique .....	56
2.1.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	57
2.1.1.2. Microscopie électronique à transmission (TEM) .....	58
2.1.2. Analyse dispersive en énergie (EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry) .....	59
2.1.3. Cryofracture .....	60
2.2. Spectrométrie nano-Auger .....	61
2.3. Dosage du platine : Spectrométrie de masse: ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) et absorption UV .....	62
<b>3. Produits chimiques utilisés .....</b>	<b>63</b>
3.1. Précurseurs métalliques .....	63
3.2. Les acides .....	63
3.3. Solvants .....	64
3.4. Polymères .....	64
3.5. Autres matériaux : support de catalyseur.....	65
<b>4. Notre technique d'électrodéposition.....</b>	<b>66</b>
4.1. Description du matériel .....	66
4.2. Réalisation d'un substrat.....	66
4.3. Réalisation d'un dépôt .....	67
4.4. Quelques modifications pour la réalisation d'échantillon grande surface.....	69
4.5. Procédé breveté (récapitulatif de l'ensemble réalisation du substrat et du dépôt) 70	
<b>5. Fabrication d'un assemblage membrane-électrode pour pile à combustible .....</b>	<b>71</b>
5.1. Réalisation d'un assemblage membrane-électrode .....	71
5.2. Montage dans une cellule.....	71
5.3. Banc de test .....	72
<b>Bibliographie.....</b>	<b>75</b>

L'étude des mécanismes de fonctionnement des piles à combustible, système électrochimique de conversion d'énergie, nécessite évidemment l'acquisition de connaissances approfondies dans le domaine de l'électrochimie. Cependant, ces connaissances, si elles sont nécessaires, ne sont pas suffisantes pour comprendre l'ensemble des phénomènes physiques mis en jeu dans la pile. De plus, avant même de tenter de comprendre les mécanismes mis en jeu, nous devons relever l'un des principaux défis de cette étude, à savoir, la réalisation d'une électrode nanostructurée par électrodéposition à travers une matrice. Les outils mis en place pour atteindre un tel objectif s'avèrent tout aussi important que les outils de caractérisation des échantillons obtenus.

Dans ce chapitre, nous allons décrire l'ensemble des outils de fabrication et de caractérisation utilisés, ainsi que les principes de base nécessaires à la bonne compréhension de cette étude et de ce document. Quelques exemples seront tirés des résultats expérimentaux pour illustrer ces explications.

## 1. Caractérisations électrochimiques

Le Larousse définit l'électrochimie comme la : *« science et technique des transformations réciproques de l'énergie chimique et de l'énergie électrique. »*

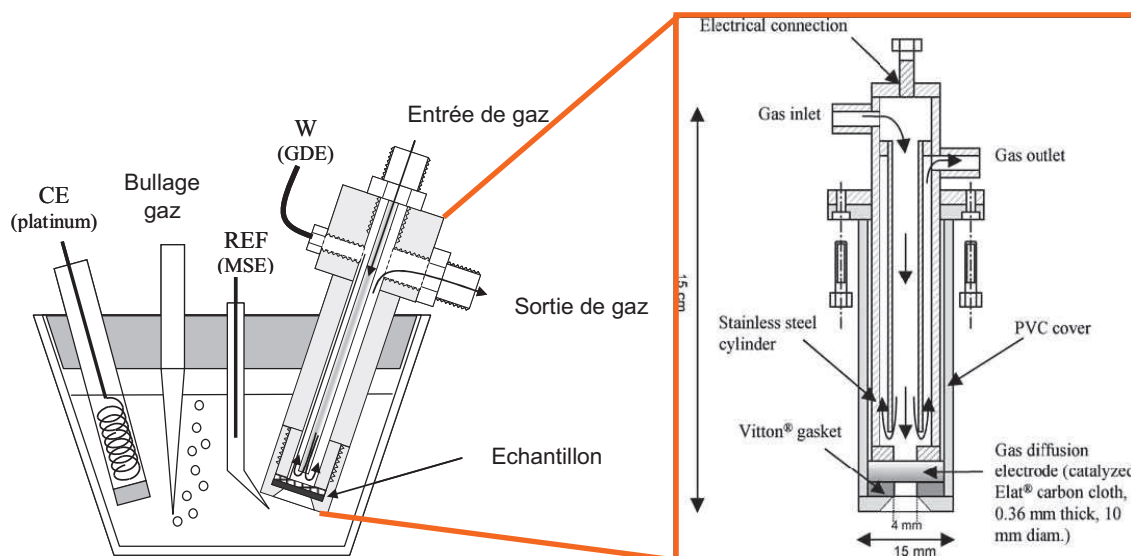
L'électrochimie permet de mieux comprendre et d'expliquer de nombreux mécanismes présents dans la nature (la corrosion, la respiration...) comme dans de nombreux développements réalisés par l'Homme tels que le stockage de l'électricité (batteries), la transformation de la matière (production de métaux, de gaz...).

Cette science sera à la fois mise à profit dans le procédé développé pour réaliser nos échantillons, et utilisée pour les caractériser. Les différentes techniques ainsi que le matériel utilisé sont présentés dans cette section.

### 1.1. Cellule à trois électrodes

Une cellule électrochimique est constituée d'au moins deux électrodes séparées par un électrolyte.

La cellule classiquement utilisée, en particulier pour l'étude de cinétique électrochimique, est une cellule à trois électrodes. Parmi ces trois électrodes, nous pouvons identifier l'électrode de travail et la contre-électrode, où prennent place les réactions électrochimiques et qui sont parcourues par un courant. Si une réaction d'oxydation prend place à l'électrode de travail, une réaction opposée, de réduction, se tiendra à la contre-électrode. La troisième électrode est dite de référence, elle n'est pas parcourue par un courant et sert de sonde de potentiel dans l'électrolyte. Une telle cellule, présentée en Figure 22, a été utilisée à la fois pour réaliser des dépôts électrochimiques et pour réaliser les caractérisations sur des échantillons de 0,5 cm<sup>2</sup> de surface géométrique.



**Figure 22:** Schéma de la cellule à trois électrodes (gauche) et schéma de la cellule de demi-pile (droite) avec une ouverture de 4 mm de diamètre

#### Légende :

- CE : contre-électrode constituée d'une grille de platine
- W : électrode de travail
- REF : électrode de référence qui est une électrode au sulfate mercurieux Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé en K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ;  $E^0_{MSE} = 690 \text{ mV vs. ERH}$

#### Remarque :

- Par la suite, et ce dans l'ensemble du document, les potentiels seront tous fournis par rapport à l'électrode réversible à hydrogène.
- Dans notre cas, l'ouverture de la cellule de demi-pile est de 8 mm, fournissant une surface de 0,5 cm<sup>2</sup>, et non de 4 mm comme indiqué sur la Figure 22.

Dans le cadre des caractérisations électrochimiques réalisées au cours de ce travail, nous avons généralement travaillé avec un électrolyte composé d'une solution d'acide sulfurique dilué dans l'eau déionisée à 0,5 mole par litre. Le dégazage de l'électrolyte a été réalisé en faisant barboter de l'azote. L'objectif de ce dégazage est d'évacuer les espèces potentiellement réactives dissoutes dans l'électrolyte (oxygène de l'air par exemple).

La cellule électrochimique était connectée à un potentiostat-galvanostat de type VSP de la société BioLogic, dont le logiciel de pilotage est EC-Lab.

### **1.2. Voltampérométrie cyclique**

La voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse électrochimique au cours de laquelle un balayage en potentiel est alternativement appliqué à vitesse constante entre deux bornes de potentiel à l'électrode de travail dans une cellule à trois électrodes. La mesure du courant traversant le circuit au cours des cycles permet d'obtenir des renseignements sur

les réactions prenant place à l'électrode de travail. Ce courant mesuré est le résultat de deux contributions à l'interface électrode-solution : le courant capacitif lié à des processus de charge et de décharge de phénomènes capacitifs au cours du cyclage, et le courant faradique associé aux processus d'oxydation et de réduction.

Parmi les informations pouvant être obtenues à l'aide de cette technique, nous citerons :

- Les potentiels auxquels les réactions débutent. Ils sont plus ou moins éloignés du potentiel thermodynamique et dépendent des matériaux étudiés et des conditions dans lesquelles sont réalisés les essais (température, pH, concentration des espèces réactives...).
- L'intensité du courant faradique des réactions d'oxydo-réduction mises en jeu.
- L'importance relative des phénomènes capacitifs.

Les paramètres primordiaux à fixer pour la voltampérométrie cyclique sont :

- La fenêtre de potentiel, qui détermine la borne inférieure et supérieure du cycle et qui est fixée en fonction des réactions à observer.
- La vitesse de balayage en potentiel, qui détermine la vitesse d'évolution du potentiel à l'intérieur de cette fenêtre de balayage.
- Sur un potentiostat numérique, il est également important de connaître le « pas » de l'appareil. En effet, le balayage s'opère par petits sauts de potentiel <sup>[1],[2]</sup> et non de façon linéaire comme sur un potentiostat analogique.

Les cycles voltampérométriques sont réalisées dans différentes conditions en présence de différents gaz, fournissant chacune des informations :

- Sous azote ( $N_2$ ) : entre 50 mV et 1100 mV par rapport à l'électrode réversible à hydrogène. Cela permet d'observer les pics d'adsorption et de désorption de l'hydrogène, noté  $H_{UPD}$  (Hydrogen Under Potential Deposition) et de déterminer par là même la surface de catalyseur électroactive.
- Sous oxygène ( $O_2$ ) : entre 50 mV et 1100 mV par rapport à l'électrode réversible à hydrogène. Il est ainsi possible d'étudier la réaction de réduction de l'oxygène (ORR : Oxygen Reduction Reaction). Cette réaction est celle qui se produit à la cathode d'une pile PEMFC et pour laquelle le développement de catalyseurs performants est primordial.
- Sous hydrogène ( $H_2$ ) : autour de 0 V par rapport à l'électrode réversible à hydrogène. De façon symétrique  $\pm 100$  mV ;  $\pm 200$  mV, pour étudier la réaction d'oxydation de l'hydrogène qui se produit à l'anode d'une pile à combustible PEMFC ainsi que la réaction de dégagement de l'hydrogène (cathode d'un électrolyseur PEM).

**Remarque :** les fenêtres de potentiel données ci-dessus sont fournies à titre d'exemple et correspondent aux fenêtres classiques pour l'étude du platine. Il se peut que ces valeurs soient modifiées ponctuellement. Dans la suite de ce document, toute modification sera précisée.

Dans ce travail, les courants mesurés seront la plupart du temps normalisés par rapport à la surface géométrique de l'électrode de travail pour obtenir une densité de courant exprimée en  $\text{mA.cm}^{-2}$ .

### **Détermination de surface électroactive (SEA) par $H_{\text{UPD}}$ :**

Cette méthode d'évaluation de la surface de platine électrochimiquement active sur un échantillon nécessite le tracé d'un cycle voltampérométrique en gaz inerte (azote dans ce cas). Au cours du balayage dans le sens cathodique, les protons sont adsorbés à la surface du platine jusqu'à (idéalement) former une monocouche saturant l'ensemble des sites d'adsorption « s » du métal :  $\text{H}^+ + \text{s} + \text{e}^- \rightarrow \text{H-s}$ .

Au cours du balayage dans le sens anodique, ces protons désorbent, libérant les sites d'adsorption du platine et un nombre identique d'électrons dans le circuit électrique externe. Il est ainsi possible de mesurer le nombre de sites d'adsorption concernés par simple coulométrie (mesure du nombre d'électrons ayant traversé le circuit). La borne inférieure du cycle voltampérométrique est fixée à 50 mV (par rapport à l'électrode réversible à hydrogène) afin d'être certain de ne pas descendre en dessous du potentiel thermodynamique de réduction des protons adsorbés qui conduit à la formation d'hydrogène <sup>[3]</sup>.

Le calcul du nombre d'électrons est réalisé à l'aide de l' **et**  $A = \frac{S}{v\Gamma}$  Équation 1.

$$S = \int i dE = \int i v dt = v \int i dt = vQ \quad \text{et} \quad A = \frac{S}{v\Gamma} \quad \text{Équation 1: Equation de l'aire du pic S et de la surface}$$

électroactive de platine A et relation avec la vitesse de balayage et la charge

Où :

$A$  : surface électroactive de platine ( $\text{cm}^2$ )

$S$  : surface du pic de désorption mesuré par coulométrie ( $\text{A.V}$ )

$i$  : intensité du courant ( $\text{A}$ )

$E$  : potentiel ( $\text{V}$ )

$t$  : temps ( $\text{s}$ )

$v$  : vitesse de balayage ( $\text{V.s}^{-1}$ )

$Q$  : charge ( $\text{C}$ )

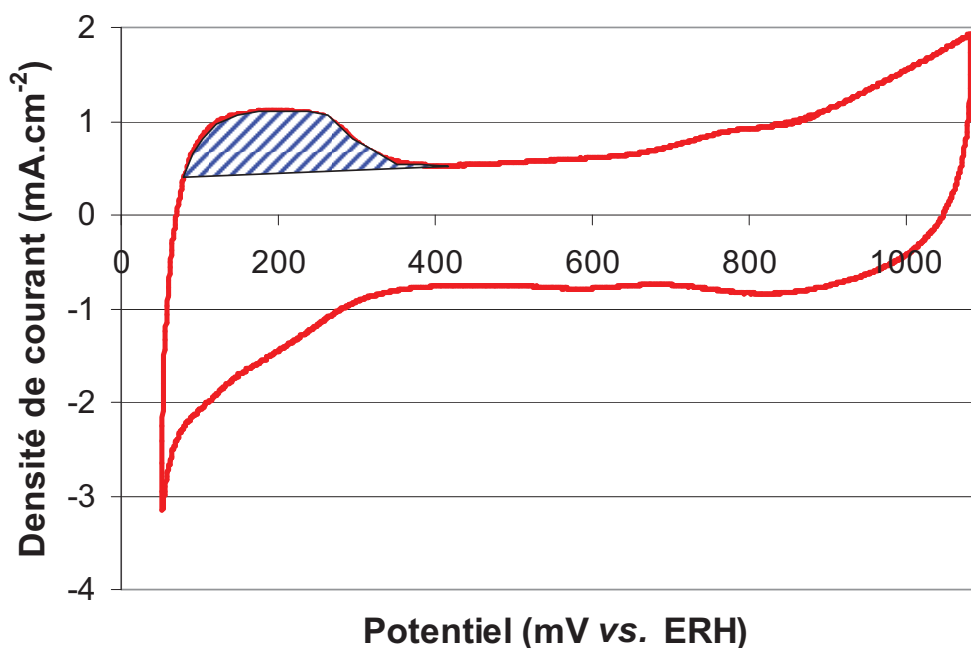
$\Gamma$  : charge faradique moyenne associée à la désorption d'une monocouche d'hydrogène sur le platine ( $\text{C.cm}^{-2}$ )

Ce calcul repose sur différentes hypothèses qui sont :

- L'adsorption de proton forme une monocouche d'hydrogène non affectée par l'adsorption d'autres espèces présentes dans l'électrolyte : eau, anions, cations...

- La charge faradique moyenne associée à la désorption de cette monocouche d'hydrogène sur une surface de platine polycristallin est de  $210 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ . Cette valeur est obtenue en estimant une distribution uniforme des 3 plans cristallins de faible indice du platine (111), (110) et (100), et en réalisant la moyenne de la charge d'adsorption d'une monocouche sur chacun de ces plans <sup>[4],[5]</sup>. Nous verrons par la suite que l'utilisation de cette valeur convient tout à fait à nos architectures du fait de leur structure polycristalline et de leur utilisation en milieu acide.
- Les courants liés aux phénomènes capacitifs sont constant sur la fenêtre de potentiel étudiée, y compris dans la zone de désorption/adsorption d'hydrogène, afin de pouvoir être soustrait.

De façon expérimentale, l'aire du pic de désorption d'hydrogène est mesurée comme illustré sur la Figure 23. L'ajustement de la ligne de base d'intégration du pic permet de soustraire l'effet capacitif et l' et  $A = \frac{S}{v.\Gamma}$  Équation 1 de déterminer la charge électrique impliquée.



**Figure 23:** Voltampérométrie cyclique sous azote faisant apparaître l'aire du pic de désorption d'hydrogène

En divisant cette quantité de charge mesurée par la charge faradique moyenne de  $210 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ , nous obtenons une surface équivalente de platine électrochimiquement active.

### 1.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique d'étude des systèmes résistifs équivalents permettant de décrire le système électrochimique. La SIE repose donc sur la mesure de la fonction de transfert du système soumis à une perturbation électrique



volontaire. Le traitement de ces mesures permet de déterminer les valeurs des différentes contributions d'un circuit électrique équivalent auquel le système électrochimique peut être assimilé.

Deux types de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) peuvent être mises en œuvre : la spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique (SIEP : le système est soumis à un potentiel donné et une perturbation sinusoïdale de tension est surimposée) et la spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique (SIEG : un courant fixe est imposé et une perturbation sinusoïdale de courant est surimposée). Nous utiliserons uniquement la technique potentiostatique qui sera généralement couplée à une voltampérométrie cyclique au cours de ces travaux.

Suite à la superposition d'une tension sinusoïdale de pulsation  $\omega$  et d'amplitude  $\Delta E$  au potentiel d'électrode  $E$ , l'impédance du système peut ainsi être mesurée <sup>[6]</sup> et exprimée selon l'équation :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \exp(j\Phi) \quad \text{Équation 2: Equation de l'impédance complexe}$$

Où :

$Z$  : impédance complexe

$\omega$  : pulsation du signal

$\Delta E$  : Perturbation de tension provoquée

$\Delta I$  : Perturbation de courant mesurée

$\Phi$  : Déphasage

En faisant varier la pulsation  $\omega$  de la perturbation électrique, nous obtenons un ensemble de points qui peuvent, par exemple, être représentés dans un diagramme de Nyquist (valeur imaginaire de l'impédance en fonction de la valeur réelle). L'intérêt de la spectroscopie d'impédance électrochimique est de pouvoir distinguer les contributions résistives et capacitives de phénomènes possédant des fréquences caractéristiques différentes. Lors de l'analyse d'un système de pile complet, il est ainsi théoriquement possible de distinguer les contributions des différents éléments (anode, cathode, électrolyte), chacun étant défini par une fréquence caractéristique telle que :

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} \quad \text{Équation 3: Equation de la fréquence caractéristique d'un système RC parallèle}$$

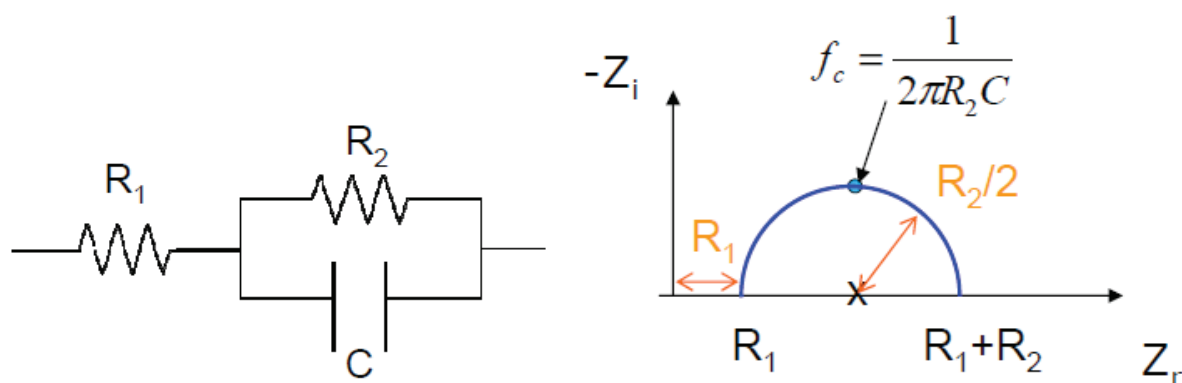
Où :

$f_c$  : fréquence caractéristique

$R$  : résistance de la contribution

$C$  : capacité de la contribution

Une interface électrochimique simple est représentée selon le schéma électrique équivalent de la Figure 24, par une résistance  $R_1$  en série avec un circuit comportant une résistance  $R_2$  en parallèle avec une capacité  $C$ .



**Figure 24:** Schéma électrique équivalent d'une interface électrochimique simple et diagramme de Nyquist correspondant <sup>[7]</sup>

$R_1$ , mesurée à haute fréquence, peut être considérée comme représentative de l'ensemble des contributions ohmiques du montage : fils, connexions électriques, transport des électrons dans les matériaux et aux interfaces, transport des protons dans la membrane et les électrodes. Dans le cadre de l'étude de montage en demi-pile, l'utilisation d'un électrolyte fortement concentré permet de diminuer la contribution de ce milieu dans la résistance ohmique  $R_1$ .

$R_2$ , diamètre de l'arc de cercle débutant à haute fréquence et terminant en  $R_1 + R_2$ , peut être attribuée à un phénomène correspondant à la résistance de polarisation d'une électrode. Dans ce cas, le diamètre de cet arc de cercle varie donc en fonction du courant traversant le circuit.

La capacité  $C$  correspond à l'ensemble des phénomènes capacitifs de l'échantillon. Elle dépend de la surface développée de cette électrode et de la qualité et l'homogénéité de l'interface avec l'électrolyte (solide ou liquide).

En plus de ces éléments, les systèmes électrochimiques sont aussi souvent décrits à l'aide de :

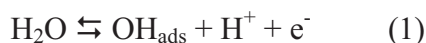
- Une impédance de diffusion, appelée impédance de Warburg (W), permettant de compléter la description d'un système dont la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion.
- Un élément à phase constante (Q), pour ajuster la dispersion en fréquence qui est décrite comme une variation de capacité. Ce phénomène peut être notamment attribué à une inhomogénéité de l'électrode.

#### 1.4. Le monoxyde de carbone, molécule sonde électrochimique

Le monoxyde de carbone (CO) s'adsorbe facilement à la surface du platine, bloquant ainsi les sites d'adsorption « s » qui devraient être utilisés pour oxyder l'hydrogène :



Cependant, en appliquant un potentiel suffisamment élevé (de l'ordre de 650 mV vs. ERH sur le platine) le CO adsorbé peut être oxydé selon le mécanisme suivant <sup>[8],[9],[10]</sup> :



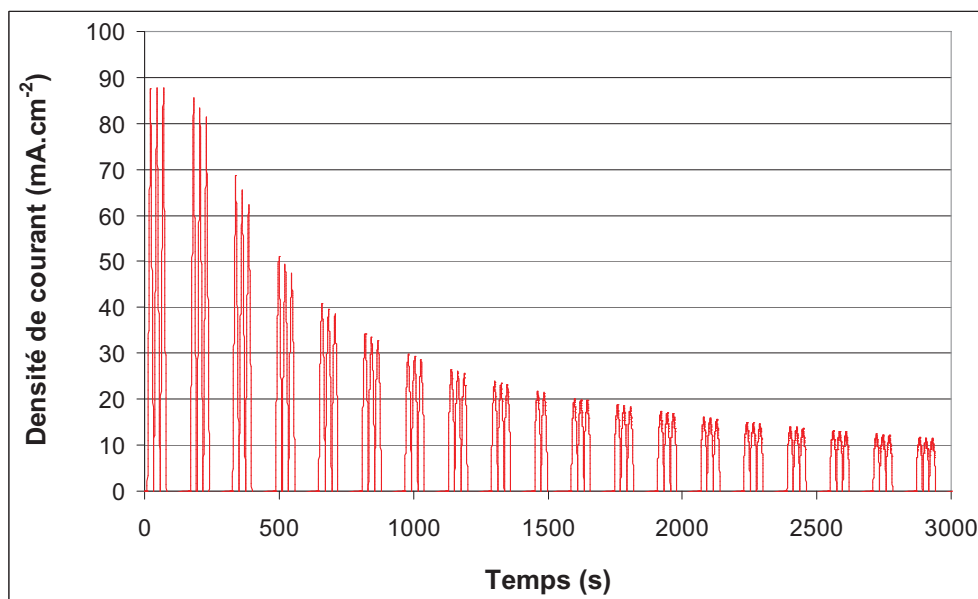
Ce mécanisme met en évidence la nécessité d'un milieu humide, tel que l'environnement de fonctionnement en pile pour former  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . De plus, les étapes (1) et (3) étant des processus électrochimiques d'oxydation, ils nécessitent d'appliquer à l'électrode un potentiel supérieur à leur potentiel thermodynamique. Le potentiel thermodynamique le plus bas parmi les deux est celui de l'équilibre d'adsorption de l'espèce hydroxyde (1) et est égal à 620 mV vs. ERH [8],[9],[10].

En mesurant la quantité d'électrons traversant le circuit au cours de l'oxydation du monoxyde de carbone, il est possible de déterminer le nombre de sites catalytiques qui étaient bloqués.

L'étude de la cinétique d'adsorption et de désorption du CO est utile non seulement pour évaluer la vulnérabilité à l'empoisonnement des catalyseurs mais devient aussi une technique de détermination de surface électroactive par coulométrie du pic d'oxydation du CO adsorbé.

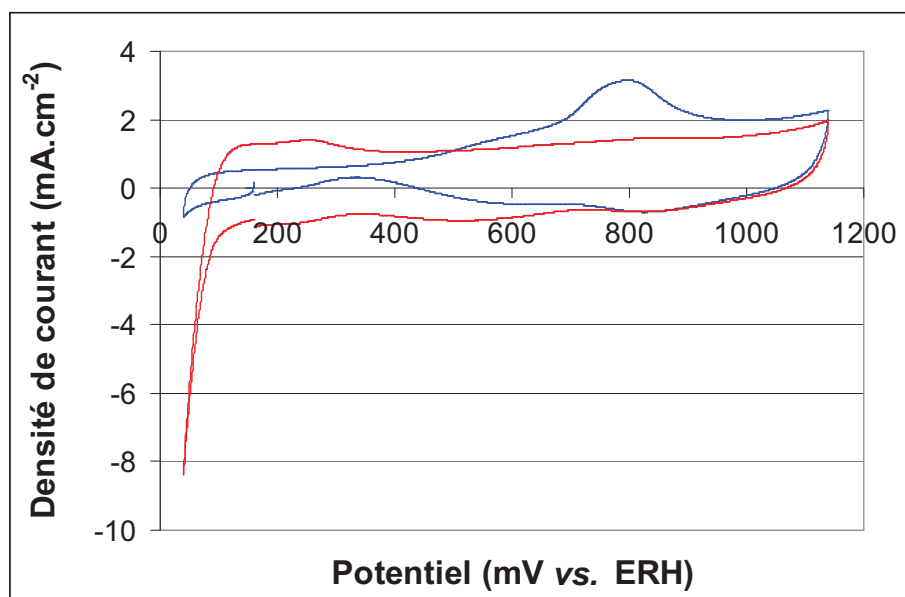
### **Détermination de surface électroactive (SEA) par adsorption de CO :**

L'essai débute par une série de voltampérométries cycliques réalisées entre 0 V et 100 mV par rapport à ERH à 20 mV.s<sup>-1</sup> alors que l'électrode est alimentée en hydrogène. Très rapidement, les cycles seront identiques, attestant d'une réponse électrochimique stable. L'échantillon est ensuite alimenté avec un mélange  $\text{H}_2 + \text{CO}$  (50 ppm) tout en poursuivant les cycles voltampérométriques. Le monoxyde de carbone s'adsorbe à la surface du platine et limite le nombre de sites disponibles pour l'oxydation de l'hydrogène. Le courant d'oxydation de l'hydrogène va donc diminuer au fur et à mesure de l'adsorption du CO. Le suivi du courant d'oxydation de l'hydrogène au cours du temps permet, en plus de confirmer l'adsorption du monoxyde de carbone, d'évaluer la cinétique de ce phénomène. Nous pouvons voir un exemple de l'évolution du courant d'oxydation de l'hydrogène additionné de 50 ppm de CO sur la Figure 25. Le courant d'oxydation semble décroître de manière exponentielle.



**Figure 25:** Exemple de courbe de suivi d'évolution du courant d'oxydation de l'hydrogène lors de balayage entre 0 et 100 mV *vs.* ERH au cours de l'adsorption en monoxyde de carbone (50 ppm dans H<sub>2</sub>) sur nanofils de platine de 80 nm de diamètre à 25°C.

Une fois que la réponse électrochimique devient plus ou moins stable (variations extrêmement lentes mais jamais nulles), l'échantillon est balayé en azote de manière à évacuer toute trace d'hydrogène ou de CO dans le compartiment gazeux. Après quelques cycles voltampérométriques, la réponse électrochimique délivrée est généralement stable. Toujours sous balayage d'azote, la fenêtre de potentiel du cycle voltampérométrique est étendue entre 0 V et 1100 mV. Lorsque le potentiel de l'électrode est suffisant, le monoxyde de carbone adsorbé sur le catalyseur est oxydé, libérant les sites d'adsorption et des électrons qui traversent le circuit électrique en produisant un courant qui est enregistré sur le voltampérogramme. La Figure 26 présente un exemple de résultat ainsi obtenu. Le premier cycle après pollution par le CO est le cycle en bleu. Au-delà de 600 mV *vs.* ERH, le courant mesuré augmente, passe par un maximum à 800 mV *vs.* ERH puis diminue. Au second cycle (en rouge), alors que le CO a été entièrement oxydé, ce pic de courant n'est plus présent.



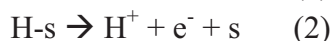
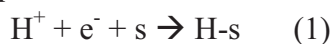
**Figure 26:** Exemple de cycle voltampérométrique réalisé à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  après adsorption de CO sur nanofils de platine de 80 nm de diamètre. Cycle 1 (en bleu) faisant apparaître le pic d'oxydation du CO et cycle 2 (en rouge) faisant apparaître l'adsorption d'hydrogène suite à la libération de la surface au cours du cycle précédent

La mesure de ce pic de la même manière que dans la méthode  $H_{\text{UPD}}$  permet de déterminer la surface électroactive de catalyseur. Seulement, cette fois, compte-tenu du fait que deux électrons sont échangés au cours de l'oxydation du CO adsorbé, il est généralement admis que la charge impliquée pour la désorption d'une monocouche de monoxyde de carbone par unité de surface de platine est le double de celle des protons (un seul électron échangé), soit  $420 \mu\text{C.cm}^{-2}$  [11].

### Pourquoi deux méthodes de mesure de surface électroactive ?

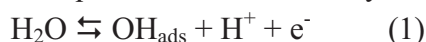
Car ces deux méthodes ne fournissent pas exactement la même information. La première,  $H_{\text{UPD}}$ , permet d'obtenir la surface électroactive de catalyseur remplissant ces deux conditions :

- Le contact électronique
- Le contact protonique



L'autre, CO stripping, permet cette fois de mesurer la surface électroactive vérifiant :

- Le contact électronique
- L'accès des gaz réactifs que constitue le monoxyde de carbone



Pour des catalyseurs classiques (nanosphères de platine sur carbone), les valeurs obtenues selon ces deux mesures sont très proches, voire identiques<sup>[9]</sup>.

L'intérêt de réaliser ces deux mesures est de permettre d'établir des hypothèses, si problème il y a, sur l'origine de certains problèmes, à savoir :

- Problème de percolation protonique jusqu'au catalyseur ( $H_{UPD}$ )
- Problème de diffusion gazeuse (CO stripping)

En effet, au premier ordre, nous pouvons considérer que les valeurs obtenues peuvent présenter un écart plus ou moins important si l'une ou l'autre de ces limitations est prépondérante. Si les deux limitations sont en jeu simultanément, il se peut qu'elles se compensent et ne permettent pas d'observer de différence. Dans les deux cas, ces limitations apparaîtront comme des problèmes de diffusion sur d'autres techniques et la réalisation de ces mesures pourra peut-être permettre de comprendre de quelle diffusion il est question.

Evidemment, si la source du problème est tout autre, cette technique ne permettra pas d'explorer les causes du problème.

## 2. Caractérisations physiques

Bien que les caractérisations électrochimiques soient de prime intérêt vis-à-vis de l'application visée pour nos structures, elles ne peuvent évidemment pas se suffire à elles-mêmes et des méthodes de caractérisation physique donnent accès à des informations complémentaires. Elles permettent en effet de faire le lien entre la structure morphologique et les propriétés électrocatalytiques observées.

Pour cela, différentes techniques, présentant un intérêt pour notre étude, vont être présentées.

### 2.1. Microscopie

La microscopie est depuis longtemps un instrument utilisé pour sonder la matière et observer ce que l'œil ne peut pas voir. Elle permet ensuite de faire le lien entre ces observations et les phénomènes observés au cours de mesures électrochimiques par exemple. En termes d'échelle, cela revient à expliquer le « macro » en explorant le « micro » et le « nano ».

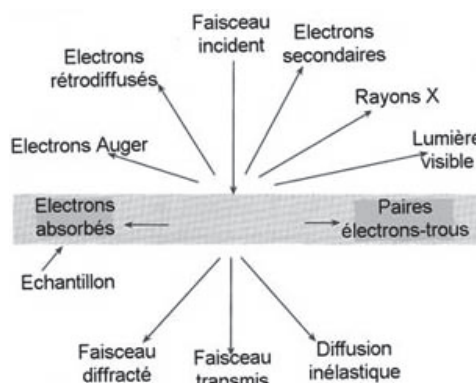
Ce sont des techniques de caractérisation physique dont les principes de base seront rapidement résumés dans cette partie.

#### 2.1.1. Microscopie électronique

La microscopie électronique est fondée sur le principe de la détection des interactions entre des électrons et la matière. Selon la théorie développée à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle par Ernst Abbe, la résolution maximale qu'il est possible d'obtenir avec un microscope est directement proportionnelle à la longueur d'onde des particules incidentes et dépend également de l'ouverture du système optique (cône de lumière accessible). Plus cette longueur d'onde est faible, plus la résolution est grande. La longueur d'onde des électrons est dépendante de leur tension d'accélération et est de l'ordre du picomètre pour des tensions d'accélération usuelles (contre 400 à 700 nm pour la lumière visible). Il est ainsi possible d'obtenir des images de très haute résolution de la surface d'échantillon.

Les lentilles optiques classiques sont ici remplacées par des lentilles électromagnétiques qui focalisent le faisceau d'électrons sur l'échantillon. Une autre différence notable avec la microscopie optique vient du fait que le libre parcours moyen des électrons est très faible dans un milieu contenant un gaz à pression atmosphérique (quelques centaines de nanomètre au plus). Il est ainsi indispensable de travailler dans un environnement sous vide secondaire (environ  $10^{-6}$  mbar).

Le faisceau d'électrons primaire venant de la source vient frapper la surface de l'échantillon. L'interaction électrons-matière peut alors donner lieu à l'émission de différentes particules ou rayonnement depuis l'échantillon sondé.



**Figure 27:** Schéma représentatif de l'interaction électrons-matière [Erreur ! Source du renvoi introuvable.]

La Figure 27 fait apparaître les différentes composantes de l'émission suite à l'interaction électrons-matière avec le faisceau incident. L'émission d'une de ces réponses n'est pas exclusive et les différents phénomènes sont souvent observables pour une même excitation par les électrons incidents.

Les deux types de microscopie présentés par la suite exploitent des réponses différentes parmi l'ensemble de tous les rayonnements ou particules pouvant être émis.

#### 2.1.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans le cadre de cette technique, seuls les électrons secondaires ou les électrons rétrodiffusés sont détectés en guise de réponse à l'excitation. Les deux images obtenues permettent d'obtenir des renseignements différents.

Dans le cas des électrons secondaires, lorsque le faisceau primaire interagit avec les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron faiblement lié de la bande de conduction. L'électron est alors éjecté laissant l'atome sous forme ionisé. Ces électrons sont appelés « électrons secondaires ». L'analyse de ces électrons permet d'obtenir la topographie de l'échantillon. En effet, un contraste sera observé en fonction des formes, du relief de la surface et de la conductivité de l'échantillon.

Dans le cas des électrons rétrodiffusés, l'interaction entre un électron primaire et le noyau des atomes de l'échantillon est considérée. Un électron primaire, sous l'effet des forces électrostatiques imposées par le noyau d'un atome (de charge opposé donc), peut être détourné de sa trajectoire. Si ces forces sont suffisamment élevées, l'électron peut revenir en arrière et ressortir de l'échantillon par le même côté que sa trajectoire incidente. Ce phénomène dépend de l'énergie de l'électron incident et de la taille du noyau de l'atome (et donc de sa charge). Les atomes les plus lourds réémettent donc plus d'électrons rétrodiffusés que les atomes de faibles numéros atomiques. Le contraste observé sera lié à la composition chimique de la surface de l'échantillon.



### **Intérêt et conditions d'utilisation dans le cadre de l'étude :**

Le microscope électronique à balayage Zeiss LEO 1530 Gemini a été uniquement utilisé en électron secondaire. Du fait de la présence de polymères dans nos échantillons, une tension d'accélération peu élevée est fixée (généralement 5 kV) mais avec une distance de travail faible (entre 3 et 5 mm) pour pouvoir obtenir une bonne résolution à fort grossissement. Dans de telles conditions, les grossissements obtenus sont de l'ordre de 500000 avec une bonne netteté d'image (des grossissements plus forts ont pu être réalisés mais avec une perte de qualité de l'image).

La seule analyse d'électron secondaire est suffisante pour notre étude car nous cherchons à vérifier la morphologie de nos dépôts. Nous cherchons notamment à valider la présence de nanofils organisés et réaliser des mesures dimensionnelles sur ces objets. Les informations chimiques seront obtenues par analyse dispersive en énergie. De plus, l'analyse des électrons rétrodiffusés ne fournit pas de réelles informations sur la composition chimique mais seulement un contraste en fonction des éléments, et cela, sans identification directe.

#### **2.1.1.2. Microscopie électronique à transmission (TEM)**

Cette fois, ce sont les électrons transmis et diffractés qui permettent d'obtenir les images. Pour cela, les échantillons doivent être suffisamment minces pour que des électrons puissent le traverser. Ils sont donc préparés sur des grilles de cuivre sur lesquelles une très faible quantité de matériaux à observer est déposée. Dans notre cas, il s'agira simplement de frotter une telle grille de cuivre à la surface d'un échantillon pour arracher des nanostructures qui pourront alors être observés.

Dans le cas des électrons transmis, une image est directement observée par différence de contraste, qui dépend à la fois de l'épaisseur et du numéro atomique des éléments des zones à traverser. Une zone sombre sera donc soit épaisse, soit constituée d'éléments lourds, soit les deux.

Dans le cas de l'observation du faisceau diffracté, le phénomène de diffraction d'un électron par les atomes de l'échantillon, et plus particulièrement par les mailles cristallines, permet d'obtenir des informations sur la structure cristallographique. En effet, des tâches de diffraction (ou tâches de Bragg) sont observées en fonction de la périodicité du réseau cristallin. La relation de Bragg décrit ce phénomène :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Équation 4: Relation de Bragg}$$

Où :

$n$  : ordre de diffraction

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement incident

$d$  : distance interréticulaire

$\theta$  : angle de Bragg = angle d'incidence

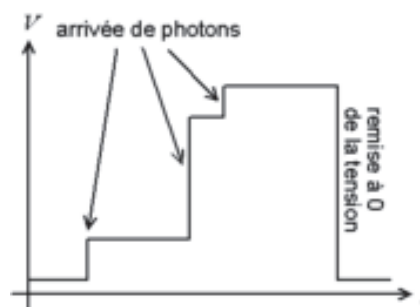
### **Intérêt et conditions d'utilisation dans le cadre de l'étude :**

L'intérêt de cette technique réside dans sa résolution spatiale supérieure à celle obtenue par microscopie électronique à balayage. Le MEB nous permettra donc de vérifier et de valider la structure globale du dépôt tandis que le MET permettra de sonder plus en détails la structure des nanofils. En particulier, elle permettra de mettre en évidence la structure cristalline des nanofils et d'essayer de faire le lien avec les mécanismes de dépôt.

#### **2.1.2. Analyse dispersive en énergie (EDX : Energy Dispersive X-ray spectrometry)**

L'analyse dispersive en énergie est une technique de caractérisation qualitative (et avec quelques précautions quantitatives, mais ce point ne sera pas abordé) des éléments à la surface d'un échantillon. La Figure 27 montre que sous l'effet d'un bombardement électronique, un rayonnement X peut être émis. C'est ce rayonnement qui est étudié et mesuré dans cette méthode d'analyse.

Les photons X émis sont captés par un détecteur, un semi-conducteur dopé (généralement Si(Li)) dans lequel il y aura alors création de paires électron-trou. Ce sont ensuite ces paires électron-trou qui sont mesurées par un circuit électrique car elles créent une impulsion électrique dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie du photon X incident. Les photons X présentent eux-mêmes une énergie fonction de l'élément duquel il est émis. En comptant le nombre d'impulsion, aussi appelé « nombre de coups », ayant une certaine énergie (donc issu d'un élément donné), il est possible d'obtenir les signatures des différents éléments chimiques présents sur l'échantillon par traitement du signal.



**Figure 28:** Illustration de la tension d'un détecteur EDX en fonction du temps <sup>[13]</sup>

La Figure 28 montre de façon simplifiée la tension aux bornes d'un détecteur EDX en fonction du temps avec trois « coups » d'amplitude différente (donc hypothétiquement de 3 éléments chimiques).

Cette technique fournit l'ensemble des éléments présents dans la zone de focalisation du faisceau d'électron incident sans les cartographier. Pour obtenir la composition d'un détail particulier, il faut donc focaliser le faisceau sur celui-ci de manière exclusive dans la zone

d'analyse. Par balayage de cette zone de focalisation, il est alors possible de mettre en place une cartographie élémentaire (mais cette technique ne sera pas utilisée).

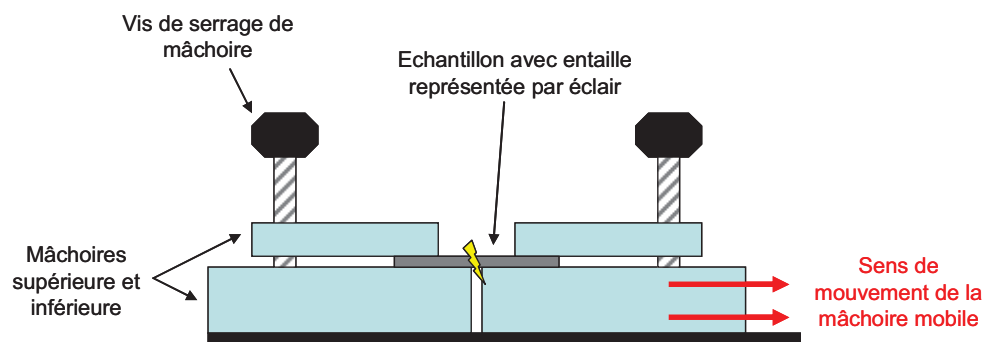
### **Intérêt et conditions d'utilisation dans le cadre de l'étude :**

Cette technique est la technique de base de détection d'éléments chimiques et de validation d'un dépôt électrochimique correct des éléments désirés. Elle présente comme avantage d'être relativement rapide et, étant couplé au MEB, peut être faite en parallèle de la vérification de la morphologie de nos architectures.

#### **2.1.3. Cryofracture**

La cryofracture n'est pas une technique de caractérisation en tant que telle mais une méthode de préparation des échantillons. La couche active et la membrane de nos échantillons peuvent être cassées proprement à faible température. L'idée est donc de récupérer ces deux éléments en les séparant du support carbone de la couche de diffusion gazeuse (tissu, feutre ou papier carbone, moins cassant). Cette technique pourra donc être mise en place uniquement pour des échantillons qui auront été pressés avec une membrane (en pile ou demi-pile).

Une fois la couche de diffusion retirée, une entaille est faite au scalpel sur les bords des échantillons afin de créer des points de contrainte initiateur de la fissure. Puis, l'échantillon est placé dans des mâchoires qui peuvent être écartées et le tout est plongé dans l'azote liquide.



**Figure 29:** Schéma du système de cryofracture

La Figure 29 montre le système de mâchoires utilisé pour la réalisation des cryofracture. Une fois l'échantillon suffisamment refroidi (une durée a été définie arbitrairement à environ 30 secondes ; le temps ne doit pas être trop long pour ne pas figer totalement le système et bloquer les mâchoires), le montage est sorti de l'azote liquide et la mâchoire mobile est déplacée afin de créer la fracture.

### **Intérêt et conditions d'utilisation dans le cadre de l'étude :**

L'échantillon ainsi coupé en deux peut donc être observé sur la tranche. Le but de telles observations dans notre étude sera d'observer notre structure et son agencement dans le plan perpendiculaire à celui de l'électrode et la membrane. Nous essayerons notamment de voir comment les nanofils réagissent à l'assemblage par pressage à chaud avec le polymère.

## 2.2. Spectrométrie nano-Auger

Un spectromètre Auger est très proche du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage à ceci près que les électrons Auger sont analysés.

Les électrons Auger sont issus d'un effet photo-électrique. Lorsqu'un électron incident (de forte énergie) entre en collision avec un atome de l'échantillon, un électron est éjecté d'une des couches internes, laissant une place vacante. La relaxation de l'énergie de cet atome va amener un électron d'une des couches supérieures à venir à cet emplacement. Cette relaxation produit de l'énergie qui peut être libérée :

- Soit par fluorescence X
- Soit par éjection d'un électron, c'est un électron Auger !

Ces électrons ont la particularité d'être très peu énergétique et pour obtenir un signal de détection suffisant, il est essentiel de travailler dans un vide encore plus poussé que dans les techniques précédentes (ultra-vide : environ  $10^{-9}$  mbar).

Les atomes de faible numéro atomique émettent plus d'électrons Auger que ceux de fort numéro. Une cartographie est donc obtenue en fonction de la nature chimique des éléments. Le spectromètre Auger permet donc d'obtenir à la fois une image de microscopie électronique classique et une cartographie de la composition chimique élémentaire de la surface des échantillons.

### **Intérêt et conditions d'utilisation dans le cadre de l'étude :**

Les analyses ont été réalisées sur le nano-Auger PHI 700Xi sous une tension d'accélération de 20 kV pour un courant de 5 nA. Cet appareil présente la particularité de focaliser très précisément le faisceau d'électron afin d'obtenir une résolution proche de 5 à 10 nm. Cette résolution n'aura pas été atteinte dans le cadre de ce travail en raison de la présence de polymères dans les échantillons. Leur caractère isolant peut être localement la source d'une mauvaise conductivité électronique des échantillons et conduire à une accumulation de charges qui perturbent l'analyse des mesures.

Cette technique d'analyse pourra être couplée à l'EDX pour obtenir la composition des échantillons en permettant en plus de les localiser (et ce de façon bien plus précise qu'une cartographie par EDX). Elle présentera donc un intérêt certain pour l'observation de

matériaux multimétalliques, donnant accès à une cartographie chimique des échantillons et permettant de déterminer l'emplacement de différents métaux déposés.

### **2.3. Dosage du platine : Spectrométrie de masse: ICPMS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) et absorption UV**

La spectrométrie de masse est une technique de caractérisation d'une extrême sensibilité qui permet de doser des éléments chimiques de façon sélective. Elle permet donc notamment de réaliser des mesures de masse faible grâce à sa sensibilité.

Les mesures ont été réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize. Le protocole complet de réalisation des mesures n'est pas connu.

Le dosage par absorption d'UV visible est réalisé en suivant un protocole établi au sein du laboratoire. Les électrodes sont en général composées de carbone, de platine et de polymère de type Nafion ou Téflon. Elles sont calcinées afin d'éliminer le polymère et le carbone. Le résidu de calcination est minéralisé à l'eau régale afin de mettre en solution le platine. Enfin le résidu est repris par l'acide chlorhydrique et est analysé par absorption UV visible.

Ces mesures n'ayant pas été réalisées de nos propres mains, leur principe ne sera pas plus détaillé.

#### **Intérêt et conditions d'utilisation dans le cadre de l'étude :**

L'intérêt de cette section est simplement de rappeler l'importance de doser de faibles quantités de matière dans le cadre de notre projet. En effet, l'enjeu majeur de l'étude est l'optimisation de l'utilisation du platine. Cette optimisation passe notamment par la diminution de la quantité de platine utilisé. La mesure précise de la quantité de platine dans nos échantillons est donc un point essentiel pour juger du gain potentiel de l'architecture mise en place. En outre, la taille des échantillons étant généralement faible (0,5 cm<sup>2</sup>), l'utilisation d'une technique de mesure présentant une telle sensibilité est largement justifiée.

### 3. Produits chimiques utilisés

La plupart des produits chimiques utilisés dans cette section de chapitre proviennent de la société Sigma-Aldrich. Les références et compositions seront détaillées ; les informations complémentaires pourront aisément être obtenues sur le site du fournisseur. D'autres produits ont cependant été récupérés par des biais plus personnels. Dans ce cas, il est plus difficile de connaître leurs caractéristiques précises.

#### 3.1. Précurseurs métalliques

Les précurseurs métalliques sont tous des sels métalliques obtenus chez Sigma-Aldrich. Ils présentent l'avantage d'être facilement soluble en solution aqueuse.

**Tableau 2:** Récapitulatif des sels métalliques utilisés

Fournisseur	Nom (Ref / CAS)	Formule chimique	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
Sigma-Aldrich	Acide hexachloroplatinique, hydrate (Ref: 520896 / CAS: 26023-84-7)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , xH <sub>2</sub> O	409,81
	Acide hexachloroplatinique, hexahydrate (Ref: 206083 / CAS: 18497-13-7)	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> , 6H <sub>2</sub> O	517,90
	Potassium hexachloropalladate (Ref: 334502 / CAS: 16919-73-6)	K <sub>2</sub> PdCl <sub>6</sub>	397,33
	Cobalt perchlorate, hexahydrate (Ref: 401404 / CAS: 13478-33-6)	Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	365,93
	Sulfate de cuivre, anhydre (Ref: 451657 / CAS: 7758-98-7)	CuSO <sub>4</sub>	159,61

L'utilisation d'un sel de platine hexahydrate permet de mieux contrôler la concentration en platine. En effet, le sel d'acide hexachloroplatinique est fortement hygroscopique, la masse du sel déjà hydraté évoluera moins au cours des pesées en atmosphère non contrôlée du laboratoire.

Dans le cas général, ces sels seront utilisés en solution aqueuse en présence d'acide sulfurique 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Toute autre condition sera explicitement précisée.

#### 3.2. Les acides

Le seul acide utilisé au cours de cette étude est une solution diluée d'acide sulfurique à une concentration de 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Il est préparé par dilution d'une solution concentrée Suprapur<sup>®</sup> à 96% (Ref VWR : 1.00714.1000 / CAS : 7664-93-9). La molarité de 0,5 équivaut à un pH théorique de 0 (pH théorique en considérant l'acide sulfurique comme un diacide

fort ; cependant, seule la première acidité est réellement forte et la valeur de pH est de 0,3). Ceci permet de garantir la très bonne conductivité d'un électrolyte dont l'acidité s'apparente à celle du Nafion<sup>®</sup>, polymère perfluorosulfoné, conducteur protonique par les groupes sulphonés (-SO<sub>3</sub>-H).

### 3.3. Solvants

L'eau désionisée (18MΩ.cm, Millipore Direct Q3) à température ambiante a été utilisée pour la préparation des solutions de sels métalliques, électrolytes et préparation des encres tout au long de cette étude. L'éthanol et l'isopropanol ont principalement été employés dans le cadre de la fabrication d'encre mais la formulation finale a permis de s'en affranchir.

Le seul autre solvant utilisé dans cette étude a été le dichlorométhane ou chlorure de méthylène (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, stabilisé à l'amyène. Ref Sigma-Aldrich : 32222 / CAS : 75-09-2). Il a été utilisé pour dissoudre les matrices en polycarbonate. Ce solvant présente en effet d'importantes propriétés de solvation de ce polymère. Les molécules de dichlorométhane s'intercalent à travers les chaînes polymères et les séparent.

### 3.4. Polymères

Les polymères utilisés dans cette étude ont été obtenus sous 3 formes :

- Solution de monomère
- Suspension de chaînes polymériques
- Poudres ou fibres

Afin de faire simple et de correctement résumer, le tableau suivant expose l'ensemble des polymères utilisés avec leur forme d'obtention.

**Tableau 3:** Récapitulatif des polymères utilisés

Fournisseur	Nom	Formule chimique	Masse moléculaire moyenne ou fourchette (g.mol <sup>-1</sup> )	Forme
Sigma-Aldrich	Polyvinyl alcool	$[-CH_2-CH-OH-]_n$	146000 - 186000	poudre
	Polyvinyl alcool	$[-CH_2-CH-OH-]_n$	31000 - 50000	poudre
	Polyvinyl acetate	$[-CH_2-CH-(O_2CCH_3)-]_n$	140000	poudre
	Polyéthylène oxyde ou polyéthylène glycol	$[-CH_2-CH_2-O-]_n$	400000	poudre
	Polytetrafluoroéthylène	$[-CF_2-CF_2-]_n$	5000 - 20000	60wt% dispersion dans H <sub>2</sub> O
	Sel sodique de carboxymethylcellulose	$[C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_2COONa)_y]_n$	250000	poudre
	Aniline (monomère)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	93,13	solution
Dupont	Nafion <sup>®</sup> DE-2021	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>5</sub> S		20wt% dispersion
	Nafion <sup>®</sup> DE-521	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>5</sub> S		5wt% dispersion
Sans nom	Polyamide	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		tissu ou fibre

### 3.5. Autres matériaux : support de catalyseur

Dans le cadre de ces travaux, nous nous sommes restreints à un support de catalyseur classique : le noir de carbone Vulcan<sup>®</sup> XC 72 produit par la société Cabot. Fourni sous forme de poudre, il a été mis en suspension dans l'eau à l'aide de carboxymethylcellulose (Ref Sigma-Aldrich : C5678 / CAS : 9004-32-4) comme surfactant.



## 4. Notre technique d'électrodéposition

L'obtention de la nano-architecture préalablement décrite, constituée de nanofils métalliques sur matériau microporeux, nécessite de mettre en place un procédé adapté qui va être décrit dans cette section.

### 4.1. Description du matériel

Les principaux composants de notre système sont :

- Une couche de diffusion gazeuse (aussi couramment appelée GDL, acronyme du terme anglais Gas Diffusion Layer) permettant d'assurer une tenue mécanique, une bonne conduction électronique et d'homogénéiser la diffusion des gaz vers la couche active.
- Une suspension contenant un matériau conducteur électronique, un composant utilisé pour contrôler les propriétés hydrophobiques et un liant. Cette suspension sera noté par la suite « encre microporeuse ». Sa formulation exacte sera décrite par la suite.
- Une membrane poreuse en polycarbonate obtenue chez GE Osmonics Labstore <sup>[14]</sup>. Celle-ci est originellement conçue pour les systèmes de filtration d'eau et sera par la suite désignée par « matrice en polycarbonate » ou « matrice ».

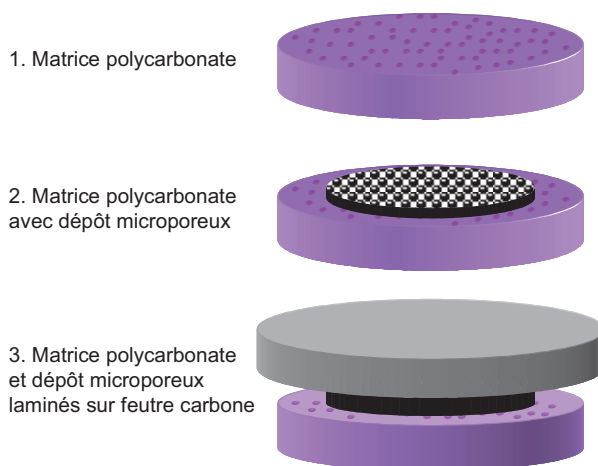
Le tableau suivant fournit les spécificités des quatres matrices en polycarbonate qui seront utilisées:

**Tableau 4 :** Tableau récapitulatif des spécificités des matrices

Diamètre de pore (nm)	Densité de pore (pores/cm <sup>2</sup> )	Epaisseur de matrice (μm)
80	4,E+08	6
50	6,E+08	6
30	6,E+08	6
10	6,E+08	6

### 4.2. Réalisation d'un substrat

La réalisation du substrat constitue l'étape la plus critique du procédé. En effet, l'obtention d'un dépôt correct passe inévitablement par la production d'un substrat de qualité. L'étude a été largement inspirée des travaux de S.M. Choi *et al.* <sup>[15]</sup>, nous partirons de la matrice en essayant de remplacer au mieux la couche dense, conductrice et imperméable classiquement déposée par pulvérisation cathodique d'or sur l'une des faces de la matrice. Pour cela, nous proposons de suivre la séquence de préparation présentée sur la Figure 30.



**Figure 30:** Schéma de principe du procédé d'assemblage

Elle consiste à disposer une couche de matériau microporeux, contenu dans la suspension ou encre décrite précédemment, sur la matrice. Pour cela, nous utilisons le principe de filtration par büchner dans lequel le filtre est notre matrice. Cela permet de réaliser des substrats de 36 mm de diamètre (soit environ  $10 \text{ cm}^2$ ). Suite à cette filtration, l'ensemble composé de la matrice et de la couche microporeuse est pressé à chaud sur une couche de diffusion gazeuse (GDL). Le but est de lier les deux empilements par collage. Il est donc nécessaire d'utiliser un matériau polymère jouant le rôle de liant, non seulement pour améliorer la cohésion au sein de ce microporeux mais aussi pour obtenir un assemblage correct avec la couche de diffusion gazeuse.

L'optimisation de cette étape d'assemblage a été l'une des principales difficultés de ce travail. La recherche d'un matériau permettant d'offrir une capacité de collage nécessaire, sans utiliser des volumes trop importants (pour conserver une bonne conductivité électronique au sein de la couche microporeuse) et présentant des propriétés physico-chimiques compatibles avec la suite du procédé et le fonctionnement en pile, s'est avéré plus compliqué qu'il n'y paraît. En effet, il faut notamment penser que ce polymère doit présenter une certaine compatibilité chimique en milieu acide et vis-à-vis du dichlorométhane qui sera utilisé par la suite pour dissoudre la matrice. Il aura fallu un nombre d'échantillons considérables, et tester divers polymères notamment présentés dans la section 3.4 pour obtenir le matériau présentant tous les avantages souhaités face aux contraintes imposées.

#### 4.3. Réalisation d'un dépôt

Le dépôt des nanofils de platine dans les porosités de la matrice est obtenu par réduction électrochimique de sel d'acide hexachloroplatinique ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) dissout dans une solution aqueuse d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ; La solution aqueuse d'acide sulfurique sert d'électrolyte support. La concentration relativement élevée en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{SO}_4^-$  ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) donne une force ionique élevée et garantit une conductivité quasi constante de l'électrolyte, quelle que soit la concentration en acide hexachloroplatinique utilisée (gamme de

concentration comprise entre 1 et  $20.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>). Les concentrations exactes des solutions seront données en temps voulu dans la suite du manuscrit au même titre que les différents paramètres d'électrodéposition utilisés. Nous citerons rapidement les diverses méthodes qui peuvent être mises en place et qui seront utilisées par la suite :

- Le dépôt potentiodynamique qui consiste à mesurer le courant traversant le circuit au cours de l'application d'un cycle en potentiel. Il permet de réaliser une caractérisation par voltampérométrie cyclique en présence de l'espèce à déposer. Cela donne en particulier les informations de potentiel de réduction réel de ces éléments si celui-ci diffère des potentiels thermodynamiques standards.
- Le dépôt galvanostatique est une technique dans laquelle un courant fixe est appliqué tandis que l'évolution du potentiel est enregistrée.
- Le dépôt potentiostatique, quant à lui, permet de travailler à potentiel constant, le courant qui traverse le circuit est enregistré.

La réduction des sels métalliques au sein de la matrice doit conduire à la croissance de structures métalliques depuis la base des pores et avec un diamètre fixé par la géométrie de ces pores. Une fois le dépôt terminé, la matrice est retirée par dissolution dans le dichlorométhane pour ne garder que le dépôt métallique sur le substrat microporeux. Ceci constitue notre électrode nanofils métalliques organisés !

Remarque : Comme déjà explicité précédemment, l'utilisation du dichlorométhane est une contrainte supplémentaire dans le choix du polymère à employer dans la formulation de l'encre microporeuse. En effet, tous les constituants de notre substrat devront présenter une bonne stabilité chimique vis-à-vis de ce solvant.

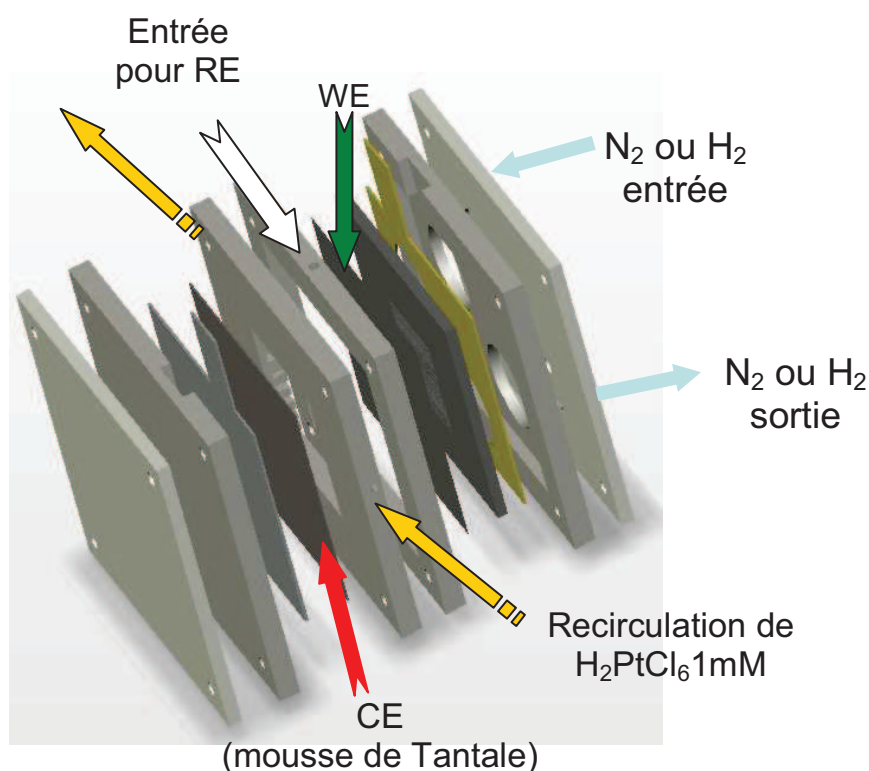
Les échantillons ainsi réalisés pourront être caractérisés par différentes techniques précédemment décrites. Les caractérisations électrochimiques par voltampérométrie cyclique seront réalisées sur les échantillons ainsi préparés, mais selon trois configurations suivantes :

- En électrode à diffusion gazeuse avec la matrice
- En électrode à diffusion gazeuse sans la matrice
- En assemblage demi-pile, c'est-à-dire que l'électrode est pressée à chaud avec une membrane conductrice de protons

Bien qu'une étude de l'influence de l'acide utilisé comme support au cours du dépôt eut été intéressante, mais en tenant compte de l'ensemble des paramètres à étudier et de la difficulté de développer et maîtriser notre procédé, cette étude n'a pas été menée. Ce choix a dû être fait en tenant compte du planning serré et de la prise de risque qu'elle n'aboutisse pas. Notamment, le choix explicité précédemment de travailler avec une forte concentration en acide sulfurique a pour but de s'affranchir d'éventuels problèmes de conduction en laissant de côté l'influence que ce paramètre pourrait avoir sur la morphologie des dépôts.

#### 4.4. Quelques modifications pour la réalisation d'échantillon grande surface

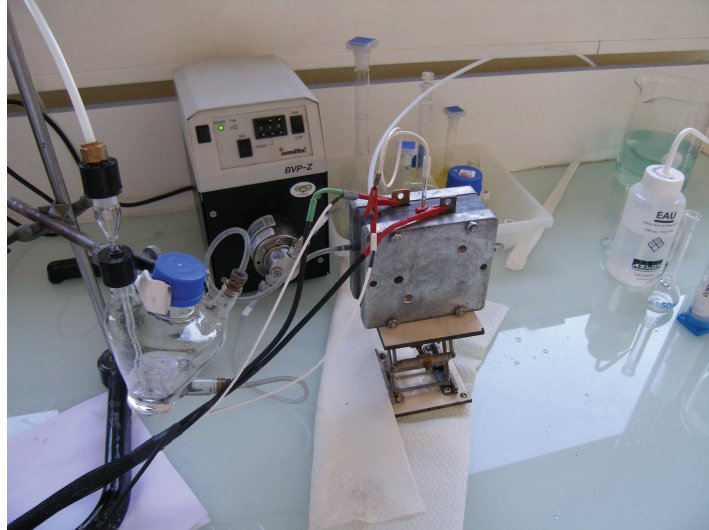
La réalisation d'un test en pile  $5\text{ cm}^2$  s'avère simple à mettre en place car une telle taille d'électrode peut être obtenue avec la méthode de fabrication de dépôt précédemment présentée. Il reste ensuite à adapter le dépôt électrochimique dans une cellule plus grande que celle présentée dans le paragraphe 1.1 de ce même chapitre. Un schéma de la cellule utilisé pour réaliser des dépôts de  $25\text{ cm}^2$  est présenté sur la Figure 31.



**Figure 31:** Schéma de cellule pour dépôt 5 et  $25\text{ cm}^2$

Cependant, pour la réalisation d'assemblage  $25\text{ cm}^2$ , il a été nécessaire de modifier quelque peu la méthode de fabrication des substrats. En effet, l'utilisation d'un büchner ne permet pas d'obtenir des surfaces suffisamment grandes et le passage à un büchner de plus grande surface ne serait pas pertinent pour l'homogénéité du dépôt.

Des méthodes d'impression ont donc été essayées. Notamment, une évaluation du potentiel de l'enduction et de la pulvérisation sera présentée dans ce document.

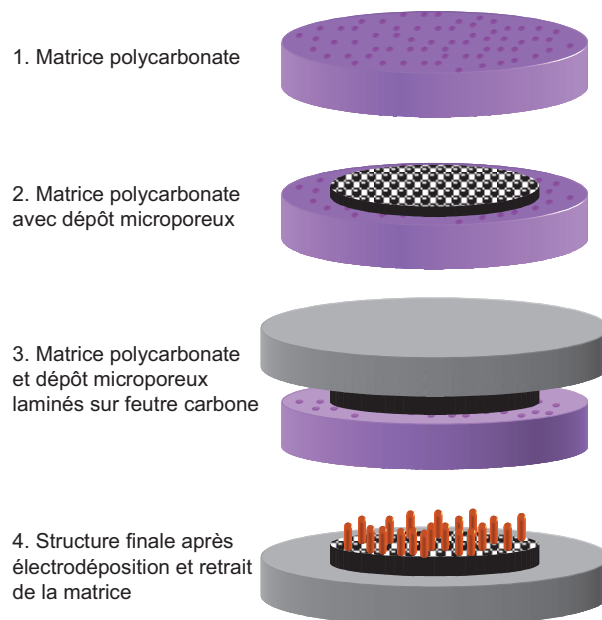


**Figure 32:** Photo de la cellule de dépôt "grande surface"

Par la suite, l'étape d'électrodéposition se fait selon la même méthodologie dans la cellule présentée sur la Figure 32.

#### 4.5. Procédé breveté (récapitulatif de l'ensemble réalisation du substrat et du dépôt)

L'ensemble du procédé de préparation du substrat et d'électrodéposition a donné lieu à une demande de dépôt de brevet <sup>[16]</sup>. La séquence complète de fabrication d'une électrode de pile via cette méthode est exposée sur la Figure 33.



**Figure 33:** Schéma de principe du procédé d'assemblage et d'électrodéposition breveté

Ce procédé, rapidement présenté dans cette section et résumée sur la Figure 33, nous a permis de mettre en place la structure souhaitée en nanofils directement déposés sur microporeux. L'ensemble des tests pour y arriver ainsi que les différentes formulations seront présentés au fil de la progression dans ce document.

## 5. Fabrication d'un assemblage membrane-électrode pour pile à combustible

La fabrication d'un assemblage membrane – électrode représente la dernière étape avant la caractérisation en pile à combustible de nos systèmes.

### 5.1. Réalisation d'un assemblage membrane-électrode

Un assemblage membrane-électrode est constitué de deux empilements GDL + couche active symétriquement disposés de chaque côté d'une membrane conductrice protonique. Dans l'ensemble de l'étude, les seules membranes utilisées sont :

- Nafion<sup>®</sup> NRE 212, d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  : pour les assemblages en demi-pile.
- Nafion<sup>®</sup> NRE 211, d'épaisseur 25  $\mu\text{m}$  : pour les assemblages en pile.

Le choix d'utiliser des membranes d'épaisseur différentes selon le système désiré est principalement motivé par la dissymétrie des pressions dans le cadre de la demi-pile. Une membrane plus épaisse permet de s'affranchir de ce problème. Dans le cas d'un assemblage membrane-électrode complet, le cœur de pile, alimentée en gaz à la cathode et à l'anode, ne voit pas de différentiel de pression. Des épaisseurs de membrane plus faible sont alors envisageables et permettent notamment de privilégier une meilleure conductivité protonique.

Le Nafion<sup>®</sup> étant un matériau thermoplastique dans sa forme protonée, l'assemblage peut donc être réalisé par pressage à chaud. Dans un premier temps, la température du système est élevée à 135 °C en le plaçant entre les mâchoires de pressage sans pression pendant 2 minutes et 30 secondes. Ensuite, la pression est montée jusqu'à 4 MPa pendant 3 minutes et 30 secondes. Ce protocole du pressage, largement utilisé et validé au sein du laboratoire, a été appliqué sans plus de modification.

### 5.2. Montage dans une cellule

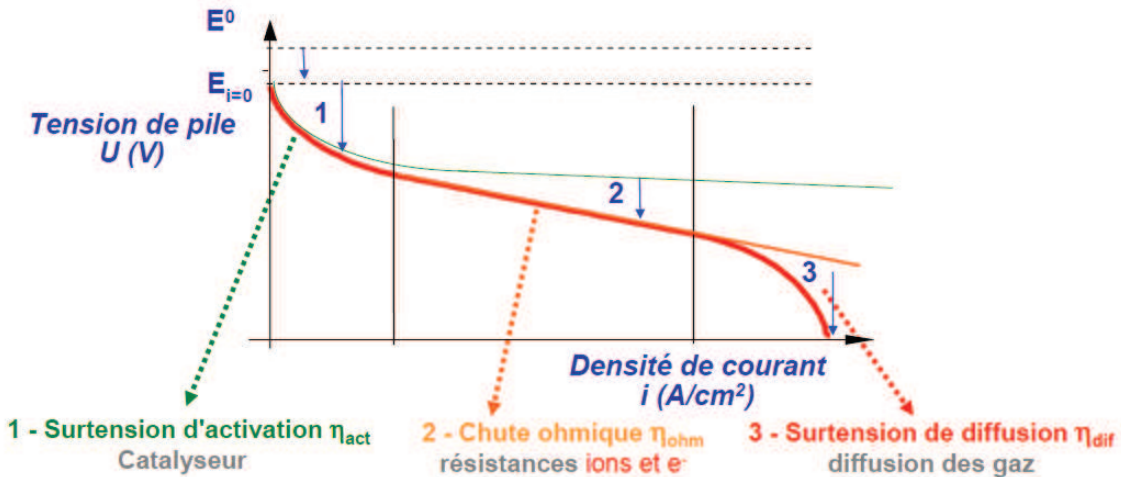
L'assemblage membrane-électrode obtenu est alors monté dans une cellule de test en pile monocellule. Les principaux composants de cette cellule, répartis symétriquement de chaque côté de l'AME, sont :

- Les plaques bipolaires, en graphite dans ce cas, qui sont en contact direct avec les faces de l'AME (contre les GDLs donc).
- Les collecteurs de courant qui ne sont autre que des plaques recouvertes d'or pour assurer le contact entre le système électrique extérieur et les plaques bipolaires.
- Les plaques de serrage, assurant la compression de l'AME et des éléments précédents et accueillant l'ensemble de la visserie.

Un système de trous et de pointeaux permet d'assurer un alignement correct entre les divers éléments du montage.

### 5.3. Banc de test

La caractérisation en pile permet d'obtenir LA courbe typique d'évaluation de performances en pile : la courbe de polarisation. Une telle courbe est montrée sur la Figure 34 avec les différentes zones caractéristiques.



**Figure 34:** Courbe de polarisation caractéristique d'une pile à combustible - Description des différents domaines de comportement <sup>[7]</sup>

Une telle courbe permet d'évaluer les performances d'un système et notamment les pertes de performance. En effet, la valeur idéale de potentiel d'une pile PEM peut être décrite par la relation de Nernst :

$$E_n = E^0 + \frac{RT}{nF} \left[ \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) + \ln \left( \sqrt{P_{O_2}} \right) \right] \quad \text{Équation 5: Equation de Nernst pour une pile à combustible}$$

$H_2/O_2$

Où :

$E_n$  : potentiel de Nernst (V)

$E^0$  : potentiel standard (V)

$R$  : constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )

$T$  : température (K)

$F$  : Faraday ( $C.mol^{-1}$ )

$n$  : nombre d'électrons échangés (dans ce cas,  $n = 2$ )

$P_x$  : pression partielle (Pa)

Le travail électrique fourni dans ce cas est égal à l'enthalpie libre du système :

$$W_{el} = \Delta G = -nFE_n \quad \text{Équation 6: Travail électrique fourni}$$



Cependant, on remarque que le potentiel de Nernst décrit par l'Équation 5 n'est pas égal à la valeur théorique des potentiels standards. Cela signifie qu'une partie de l'énergie n'est pas utilisée pour produire de l'électricité. En écrivant l'enthalpie du système, on fait apparaître cette autre partie qui est en fait la contribution de la production de chaleur :

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad \text{Équation 7: Equation de l'enthalpie}$$

Dans l'Équation 7,  $\Delta G$  représente la partie d'énergie fournie sous forme électrique tandis que  $T\Delta S$  représente l'énergie dégagée sous forme de chaleur. La somme  $\Delta H$  de ces deux termes désigne l'énergie chimique totale délivrée par la réaction. On pourra notamment désigner le rendement de cette réaction comme étant le rapport de l'enthalpie libre sur l'enthalpie.

Malheureusement, la tension délivrée lorsque la pile est parcourue par un courant s'éloigne de l'équilibre à cause des pertes irréversibles notées sur la Figure 34. Ces pertes entraînent une tension réelle inférieure à la tension idéale de Nernst :

$$E = E_n - \eta \quad \text{Équation 8: Tension réelle d'une pile}$$

Le terme de pertes  $\eta$  comprend différentes contributions :

- $\eta_{act}$  : la surtension d'activation. Elle est due à la diminution du taux de réaction à la surface de l'électrode à cause de la limitation de la cinétique par cette électrode. Elle est donc directement liée au catalyseur. Cette surtension d'activation est décrite par l'équation générale suivante :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad \text{Équation 9: Surtension d'activation d'un système électrochimique (loi de Tafel)}$$

Où :

$\alpha$  : coefficient de transfert électronique

$i$  : courant traversant la pile

$i_0$  : courant d'échange

- $\eta_{ohm}$  : la chute ohmique. Elle est induite par la résistance que rencontrent le flux d'électrons dans les électrodes et le circuit électrique et le flux d'ions dans l'électrolyte. Ces pertes peuvent être décrites par une loi d'Ohm :

$$\eta_{ohm} = iR \quad \text{Équation 10: Chute ohmique}$$

$R$  : résistance totale

- $\eta_{dif}$  : la surtension de diffusion. Elle reflète l'incapacité du système à maintenir la concentration initiale des réactants et de la formation du gradient de concentration qui en découle. Même si différentes raisons peuvent être la cause de cet effet, la diffusion des gaz à travers l'électrode est à privilégier.



$$\eta_{dif} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad \text{Équation 11: Surtension de diffusion}$$

$i_L$  : courant limite

Les différents termes de pertes explicités précédemment peuvent être décomposés en différentes contributions en séparant l'anode, la cathode et l'électrolyte.

### **Conclusion :**

Nous avons exposé au cours de ce chapitre les différents outils et principes de base utile à la compréhension de nos travaux. Nous allons maintenant voir les différents résultats obtenus en s'intéressant à l'électrodéposition nanostructurée du platine.

## Bibliographie

- 1 Lee Hua Miaw, P. A. Boudreau, M. A. Pichler, and S. P. Perone. Theoretical and experimental evaluation of cyclic staircase voltammetry. *Analytical Chemistry* 50 (14):1988-1996, 1978.
- 2 Adrian W. Bott. A Comparison of Cyclic Voltammetry and Cyclic Staircase Voltammetry. *Current Separations* 16:1, 1997.
- 3 Wei Li and Alan M. Lane. Resolving the HUPD and HOPD by DEMS to determine the ECSA of Pt electrodes in PEM fuel cells. *Electrochem. Commun.* In Press, Corrected Proof.
- 4 S. Trasatti and O. A. Petrii. Real surface area measurements in electrochemistry. *J. Electroanal. Chem.* 327 (1-2):353-376, 1992.
- 5 T. Biegler, D. A. J. Rand, and R. Woods. Limiting oxygen coverage on platinized platinum; Relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption. *J. Electro. Chem. and Interfacial Electrochem.* 29 (2):269-277, 1971.
- 6 A.J. Bard and L.R. Faulkner. Electrochemical methods 2<sup>nd</sup> edition. *Wiley*, 2001.
- 7 N. Guillet and S. Rosini. Utilisation de la spectroscopie d'impédance pour l'étude des systèmes PàC. *LITEN*, 2008.
- 8 Jayakumar Narayanasamy and Alfred B. Anderson. Mechanism for the electrooxidation of carbon monoxide on platinum by H<sub>2</sub>O. Density functional theory calculation. *J. Electroanal. Chem.* 554-555:35-40, 2003.
- 9 F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, and U. Stimming. Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. *Faraday Discuss.* 125:357-377, 2004.
- 10 F. Maillard, E. Savinova, and U. Stimming. CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects. *J. Electroanal. Chem.* 599 (2):221-232, 2007.
- 11 F. Maillard, S. Schreier, M. Hanzlik, E. R. Savinova, S. Weinkauff, and U. Stimming. Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2):385-393, 2005.
- 12 CEMES. Qu'est-ce que la microscopie électronique?
- 13 <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=3673>
- 14 <http://www.geosmolabstore.com/OsmoLabPage.dll?BuildPage&1&1&323>
- 15 S.M. Choi, J.H. Kim, J.Y. Jung, E.Y. Yoon, and Won Bae Kim. Pt nanowires prepared via a polymer template method: Its promise toward high Pt-loaded electrocatalysts for methanol oxidation. *Electrochim. Acta* 53 (19):5804-5811, 2008.
- 16 G. Sibiude and N. Guillet. *French patent PCT/FR2009/001341*



# Chapitre 4 :

## L'électrodéposition nanostructurée du platine sur matériau microporeux

*De l'expérimentation au prototype en pile*

### SOMMAIRE

<b>1. L'élaboration du substrat.....</b>	<b>79</b>
1.1. Exposition des problèmes liés au substrat.....	79
1.1.1. Couches de diffusion ELAT LT 120W (BASF) .....	79
1.1.2. PAPYEX : substrat graphite (Carbone Lorraine) <sup>[1]</sup> .....	80
1.2. Voie d'amélioration .....	81
1.2.1. Assemblage avec une couche de diffusion Freudenberg H2315 T10A .....	82
1.2.2. Assemblage avec une couche de diffusion SGL 24BC (Sigracet) <sup>[3]</sup> .....	85
1.3. Le procédé optimisé – Formulations et améliorations futures.....	86
1.3.1. La formulation finale .....	87
1.3.2. Idées d'amélioration pouvant être apportées .....	88
<b>2. L'électrodéposition nanoarchitecturée du platine .....</b>	<b>89</b>
2.1. Faisabilité du dépôt électrochimique de nanofils de platine sur substrat microporeux au travers d'une matrice polycarbonate poreuse.....	89
2.2. Influence de la matrice.....	89
2.2.1. Evolution des spectroscopies d'impédance de l'électrode au cours des différentes étapes du procédé .....	93
2.3. Optimisation du procédé d'électrodéposition.....	94
2.3.1. Dépôt galvanostatique : influence de la densité de courant .....	95
2.3.2. Dépôt potentiostatique : influence du potentiel appliqué.....	96
2.3.3. Etude de l'influence de la concentration en sel de platine.....	99
2.3.4. Conclusion sur les paramètres à utiliser .....	105
<b>3. Premières réalisations – Exploration des propriétés électrocatalytiques utiles aux piles à combustible et morphologie des dépôts .....</b>	<b>106</b>

<b>3.1. Evolution des performances électrocatalytiques en fonction du chargement en platine et de la géométrie des nanofils .....</b>	<b>106</b>
3.1.1. Etude des performances électrocatalytiques en fonction du chargement pour un diamètre fixé.....	106
3.1.2. Etude des performances électrocatalytiques en fonction du diamètre pour un chargement fixé .....	111
3.1.3. Utilisation d'une imprégnation d'ionomère.....	113
3.1.4. Comparaison avec un catalyseur commercial .....	114
<b>3.2. Etudes morphologiques.....</b>	<b>115</b>
3.2.1. Etude du profil de nanofils .....	116
3.2.2. Etude de la structure cristallographique des nanofils .....	118
<b>4. Mise en place des premiers prototypes de pile incorporant l'électrode nanostructurée développée .....</b>	<b>120</b>
4.1. Test de transfert du procédé vers les grandes surfaces (25 cm <sup>2</sup> et plus) .....	120
4.2. Evaluation de la qualité du dépôt .....	121
4.3. Test en pile .....	122
<b>Bibliographie.....</b>	<b>128</b>

Pour mettre au point notre procédé d'électrodéposition à travers une matrice, le plus simple a été de commencer par le dépôt d'un métal. Finalement, nous nous sommes tournés vers celui qui était le plus logique étant donné l'application visée : le platine. Celui-ci pourra directement être utilisé comme catalyseur.

Ce chapitre va donc présenter la méthodologie employée pour réaliser les électrodes, les améliorer et les intégrer à des prototypes en pile.

## **1. L'élaboration du substrat**

En dépit des apparences, cette étape est un point essentiel du procédé mis en place. Il s'est rapidement avéré être particulièrement critique et limitant de ces travaux.

### **1.1. Exposition des problèmes liés au substrat**

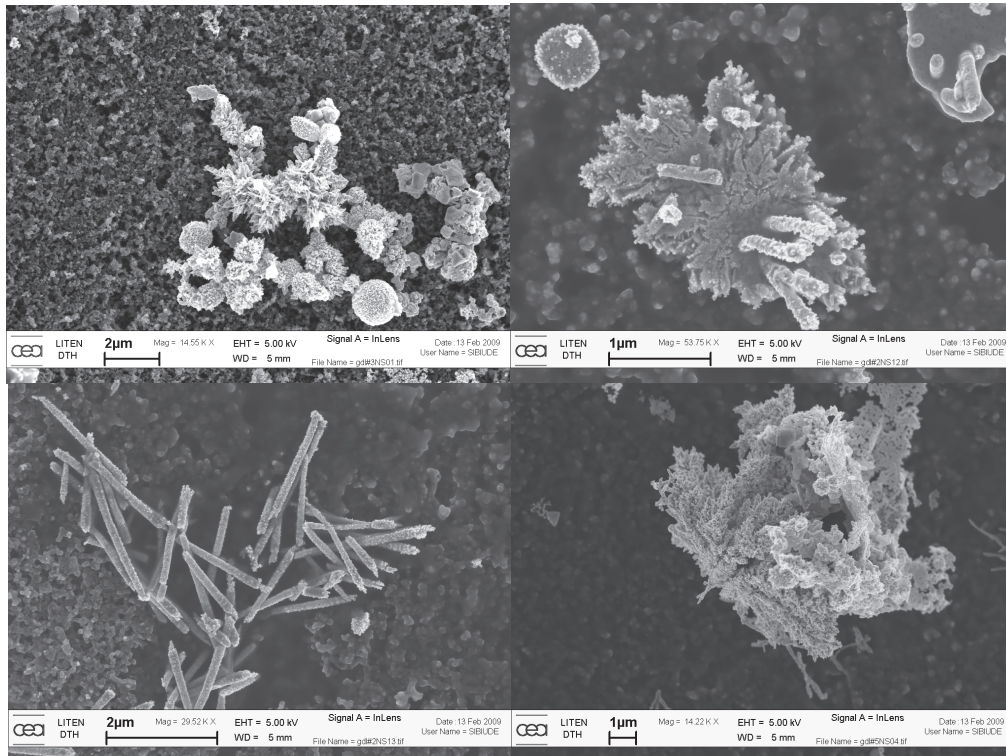
Cette section présentera les différents substrats testés en explicitant les problèmes rencontrés et les solutions systématiquement mises en place. L'ensemble de ces substrats sont des produits commerciaux subissant parfois quelques modifications pour pouvoir être utilisés dans le cadre de nos travaux.

Les différents tests ont été mis en place avec des matrices à pores de 80 nm de diamètre. En effet, il était évident que la réalisation et l'évaluation de la faisabilité du procédé serait plus simple avec le plus gros diamètre de pore.

#### **1.1.1. Couches de diffusion ELAT LT 120W (BASF)**

Ce substrat fût le premier testé étant donné son utilisation répandue au sein du laboratoire mais aussi par l'ensemble de la communauté au début de cette étude. C'est un tissu de carbone recouvert par un matériau microporeux constitué de noir de carbone et de PTFE.

Dans un premier temps, nous avons tenté un pressage à chaud direct de la matrice sur ce substrat.



**Figure 35:** Clichés MEB de différentes morphologies de dépôt ayant été observées sur GDL ELAT 1200W

La Figure 35 met en évidence différentes morphologies de dépôt observées au cours de nos tests. Bien que quelques nanofils sont observés ici et là, aucun dépôt dense de nanofils n'a pu être mis en évidence.

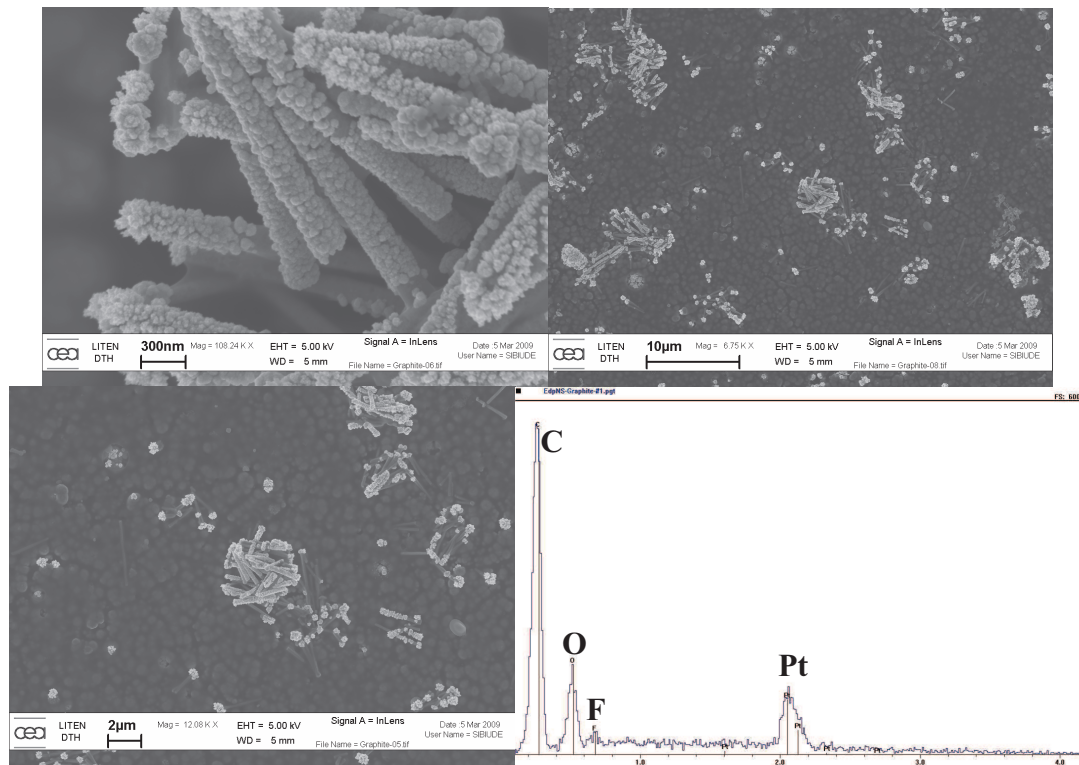
Malgré des résultats très décevants, la simple présence de nanofils de platine conformément constitués permet d'ores et déjà de prouver la possibilité de réaliser la structure désirée sur un matériau poreux. Cependant, preuve est aussi faite de la difficulté de ce procédé.

### 1.1.2. PAPYEX : substrat graphite (Carbone Lorraine) <sup>[1]</sup>

Dans un second temps, un papier graphite de chez Carbone Lorraine (nouvellement Mersen) nous a servi de support. C'est un graphite souple d'une grande pureté et présentant un bon état de surface et une bonne résistance à la corrosion. L'idée étant d'utiliser un substrat avec une surface beaucoup moins rugueuse que le microporeux du substrat précédent pour estimer le gain potentiel d'une telle surface. Cependant, nous savons évidemment qu'un tel substrat ne pourra pas être fonctionnel en temps que support de couche active en pile car il ne permet pas un accès des gaz. Néanmoins, l'idée de tester une surface (plus) plane sans pour autant aller jusqu'à une métallisation (communément employée par d'autres équipes) semble intéressant.

L'idée sous-jacente (et très ambitieuse) est, à défaut de pouvoir l'utiliser comme couche de diffusion gazeuse, de l'utiliser comme plaque bipolaire après mise en forme par emboutissage. Ce serait alors une structure sur laquelle la couche active serait directement présente.





**Figure 36:** Clichés MEB et spectre EDX d'un dépôt obtenu sur PAPYEX

La Figure 36 met en évidence le dépôt de platine réalisé sur substrat PAPYEX. Cette fois encore, notre objectif d'obtenir une forêt de nanofils est loin d'être atteint. Toutefois, le dépôt est plus régulier que précédemment même si la densité de fils n'est pas en accord avec la densité de pores de la matrice.

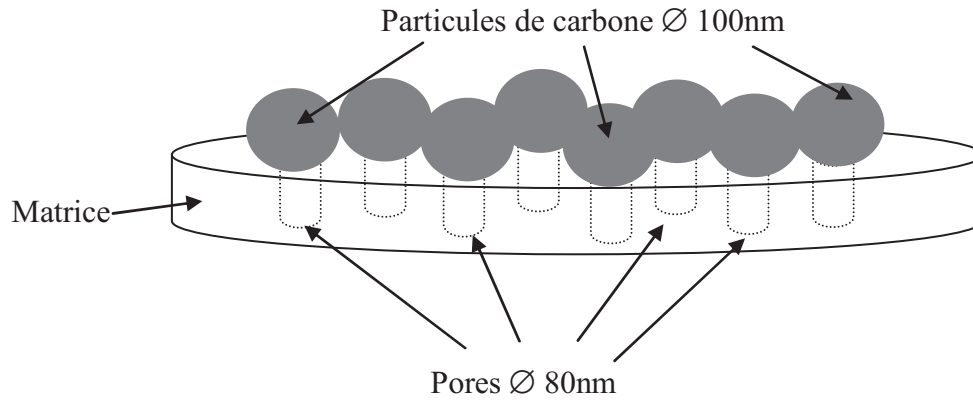
Nous pouvons remarquer la morphologie inattendue des nanofils qui semblent présenter une structure de nanofils recouverts de nanoparticules plus ou moins dendritiques (Figure 36). Les résultats obtenus avec ce substrat étant peu convaincants, il a été décidé de ne pas s'étendre sur les études associées.

Encore une fois, il a été démontré que le dépôt de nanofils sur un dépôt autre qu'une métallisation d'une face de la matrice est possible. Hélas, l'homogénéité de ce dépôt pour obtenir des densités de fils élevées semble nécessiter une approche différente.

## 1.2. Voie d'amélioration

Les résultats précédents démontrent la nécessité de repenser le procédé afin de s'approcher au mieux de l'interface idéale obtenue par métallisation de la matrice. Pour cela, il semble judicieux d'appliquer le substrat sur la matrice et non l'inverse.





**Figure 37:** Schéma d'illustration de l'interface substrat/matrice recherchée

La Figure 37 illustre l'interface que nous cherchons à obtenir en appliquant le substrat sur la matrice. Idéalement, chaque pore de la matrice doit être obstrué par une particule de carbone. La couche doit ensuite être suffisamment épaisse pour que l'ensemble de ces particules soient en contact électrique. Pour ce faire, une suspension contenant le matériau à déposer a été filtrée à travers la matrice.

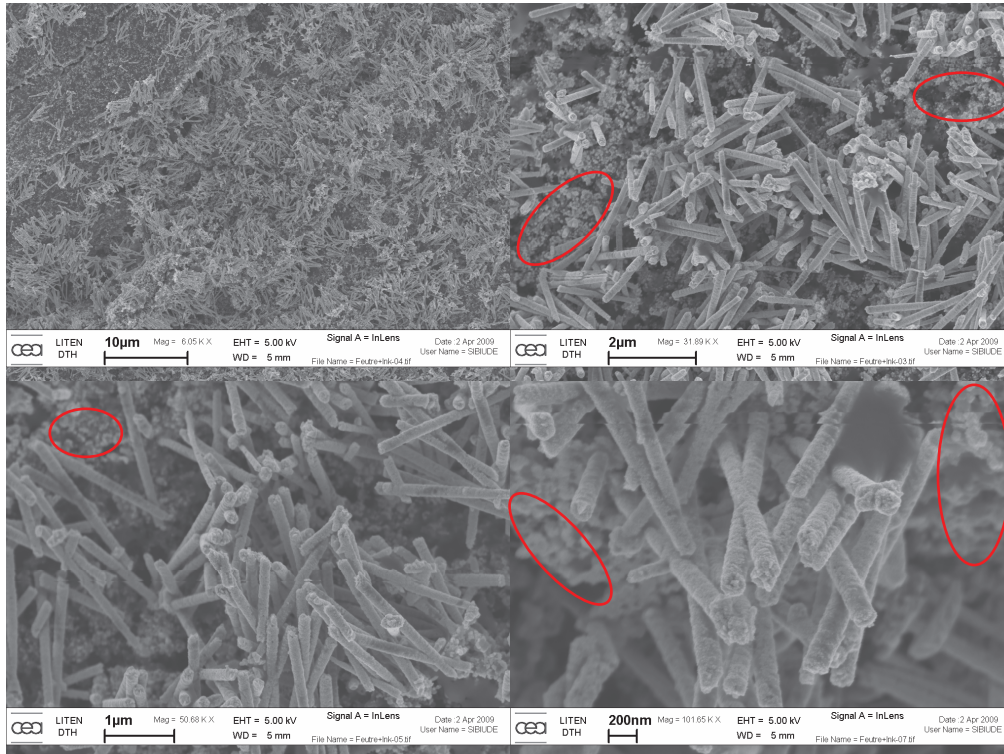
Pour les besoins de notre étude, le matériau déposé doit remplir quelques conditions qui sont :

- La conductivité électronique (assurée par le noir de carbone)
- Une certaine hydrophobicité (ajout de PTFE)
- Une certaine tenue mécanique et des propriétés de collage (assurées par un matériau polymère servant de liant)

La formulation exacte de cette suspension a subi de nombreuses modifications au cours de ce travail mais le principe est resté le même : après dépôt de cette couche « d'apprêt » à la surface de la matrice, le tout est assemblé avec une couche de diffusion gazeuse commerciale par pressage à chaud. L'empilement matrice/microporeux ainsi formé permet d'avoir un maintien mécanique convenable, même lors de la dissolution de la matrice après dépôt.

### 1.2.1. Assemblage avec une couche de diffusion Freudenberg H2315 T10A

La couche de diffusion H2315 T10A provenant de la société Freudenberg est composée d'un feutre de fibres de carbone (non tissées) traité de manière à obtenir des propriétés hydrophobes <sup>[2]</sup>.



**Figure 38:** Clichés MEB de nanofils de platine électrodéposés sur matériau microporeux au travers d'une matrice à pores de 80 nm de diamètre. Zones faisant apparaître le dépôt de particules sphériques à l'interface (entourées en rouge)

La Figure 38 montre les structures obtenues sur un tel assemblage par électrodéposition au travers d'une matrice à pores de 80 nm de diamètre. La densité de nanofils a été estimée par comptage sur les clichés MEB à  $10^9$  nanofils.cm<sup>-2</sup>. Cet ordre de grandeur est cette fois en accord avec les caractéristiques de la matrice fournies par le fabricant ( $6.10^8$  pores.cm<sup>-2</sup>). En outre, sur ce premier échantillon, nous avons pu déterminer d'autres grandeurs caractéristiques :

- La longueur des fils : entre 1 et 1.5 µm en moyenne
- Le diamètre des fils : aux alentours de 120 nm

Remarque : La détermination de la longueur des nanofils est une approximation afin d'évaluer la précision de notre procédé. Des erreurs sur cette estimation peuvent être commises du fait de l'angle de chacun des nanofils par rapport à l'incidence du faisceau électronique du MEB et de la difficulté à localiser correctement chaque extrémité du nanofils. Néanmoins, la méthode nous donne un ordre de grandeur intéressant.

Il peut être noté que le diamètre des fils est largement supérieur au diamètre des pores donné par le fabricant. Nous tenterons d'en expliquer la raison par la suite.

Les principales caractéristiques géométriques relevées précédemment nous ont permis d'estimer un chargement en platine de l'ordre de 400 µg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup> selon l'équation suivante :

$$m_{Pt} = \pi \times r^2 \times l \times \rho_{Pt}$$

**Équation 12:** Equation de calcul du chargement en platine par évaluation de la géométrie des nanofils sur clichés MEB

Où :

$m_{Pt}$  : chargement en platine ( $g_{Pt}.cm^{-2}$ )

$r$  : rayon mesuré des nanofils (cm)

$l$  : longueur mesurée des nanofils (cm)

$\rho$  : masse volumique du platine ( $g.cm^{-3}$ )

L'échantillon a ensuite été transmis au Service Central d'Analyse de Solaize et son chargement a été mesuré à  $312 \mu g_{Pt}.cm^{-2}$ .

Le rendement faradique de la réaction de dépôt sera défini par le rapport du chargement mesuré sur le chargement théorique en fonction de la charge impliquée au cours du dépôt. Ce dernier est déterminé par l'équation :

$$m_{Pt} = M_{Pt} \frac{Q}{n.F.S}$$

**Équation 13:** Calcul du chargement en platine théorique à partir de la charge impliquée dans la réaction de dépôt

Où :

$m_{Pt}$  : chargement en platine ( $g_{Pt}.cm^{-2}$ )

$M_{Pt}$  : masse molaire du platine ( $= 195 g.mol^{-1}$ )

$Q$  : charge impliquée dans la réaction de dépôt de l'espèce considérée (C)

$n$  : nombre d'électrons impliqués dans la réaction de dépôt de l'espèce considéré

$F$  : constante de Faraday ( $= 96485 C.mol^{-1}$ )

$S$  : surface d'électrode de travail dans la cellule de dépôt ( $cm^2$ )

Remarque : dans le cas considéré de la réaction du platine, le nombre d'électrons impliqués dans la réaction de réduction de ce matériau depuis sa forme ionique  $Pt^{4+}$  vers Pt métallique est égal à quatre.

La charge impliquée au cours de ce dépôt de 500 mC ce qui, selon Équation 13, correspond à un chargement théorique de  $505 \mu g_{Pt}.cm^{-2}$ . Le rendement faradique de la réaction de dépôt est de 62 % par rapport à la mesure obtenue par ICPMS.

**Tableau 5:** Valeurs de surface électroactive obtenues par différentes techniques

	Nanofils 80nm
Charge mesurée par Hupd	$1,3 mC.cm^{-2}$
Surface électroactive par $H_{upd}$ ( $210 \mu C/cm^2_{Pt}$ )	$6,1 cm_{Pt}^2.cm^{-2}$
Charge mesurée par CO stripping	$3,4 mC.cm^{-2}$
Surface électroactive par CO stripping ( $420 \mu C/cm^2_{Pt}$ )	$8,2 cm_{Pt}^2.cm^{-2}$
Moyenne des surfaces électroactives	$7,1 cm_{Pt}^2.cm^{-2}$
Valeur obtenue par traitement des clichés MEB	$6,3 cm_{Pt}^2.cm^{-2}$

Le Tableau 5 regroupe les valeurs de surface électroactive obtenues selon différentes techniques. Ces valeurs sont cohérentes entre elles et les résultats obtenus par mesure électrochimique sont proches de celui obtenu par observation des images MEB.

De manière similaire à l'évaluation du chargement de l'Équation 12, la surface de platine estimée par traitement des clichés MEB fournie dans le Tableau 5 est donnée par :

$$S_{Pt} = \pi \times r^2 + 2 \times \pi \times r \times l \quad \text{Équation 14: Equation d'évaluation de la surface électroactive par mesures sur les clichés MEB}$$

Où :

$S_{Pt}$  : chargement en platine ( $g_{Pt}.cm^{-2}$ )

$r$  : rayon mesuré des nanofils ( $cm^2$ )

$l$  : longueur mesurée des nanofils ( $cm^2$ )

Une amélioration notable a été apportée par l'utilisation d'une couche d'apprêt et l'assemblage avec une couche de diffusion. Malgré cela, certains problèmes subsistent :

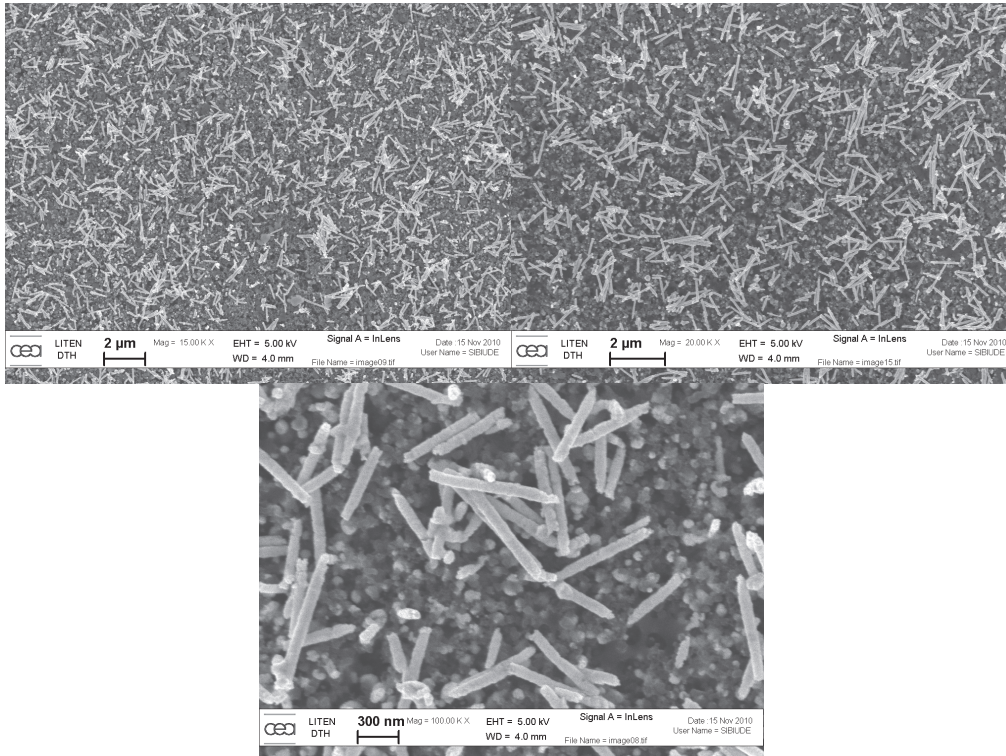
- Premièrement, dans certaines zones, nous pouvons constater la présence de particules sphériques (en rouge sur la Figure 38). Ce dépôt n'est pas désiré et, bien que ces particules soient actives électrochimiquement, nous sommes déjà amenés à nous demander comment mesurer l'électroactivité de la nanoarchitecture mesurée sans prendre en compte la contribution de ces particules.
- Le deuxième point négatif de ces observations vient de la géométrie des fils qui, de par leur longueur, présentent un facteur de forme important et ne peuvent se maintenir verticaux. Cependant, cette orientation aléatoire peut aussi être induite par la nature du substrat qui présente toujours une certaine rugosité.

Les résultats obtenus présentent un progrès certain par rapport aux substrats précédents. L'architecture est correcte malgré quelques soucis persistants et cette étape constitue déjà une grande avancée dans notre étude.

### 1.2.2. Assemblage avec une couche de diffusion SGL 24BC (Sigracet) <sup>[3]</sup>

Ce support composé d'un papier de fibres de carbone recouvert d'une couche dite « microporeuse » à base de carbone et d'un liant hydrophobe (5 % en masse de PTFE) présente une très grande rigidité par rapport aux autres substrats utilisés.





**Figure 39:** Clichés MEB de nanofils de platine électrodéposés sur matériau microporeux au travers d'une matrice à pores de 50 nm de diamètre

Tout comme dans le cadre de l'étude précédente, la Figure 39 met en évidence le dépôt correct sous forme d'une architecture en nanofils de platine. Bien que des particules sphériques déposées à l'interface soient observables, leur nombre semble inférieur au cas précédent. Pour cette raison, ainsi que pour la rigidité de ce support qui, de façon intuitive, permet une manipulation plus aisée et sans doute un pressage plus homogène, nous conserverons ce matériau support dans la suite de nos travaux sur lequel nous appliquerons l'empilement matrice/couche « d'apprêt ».

### 1.3. Le procédé optimisé – Formulations et améliorations futures

Pour présenter les propriétés recherchées en tant que support de catalyseur, la suspension contenant le matériau microporeux à mettre en place comme couche « d'apprêt » sur la matrice doit contenir :

- Un matériau conducteur électronique (assurée par le noir de carbone)
- Un matériau hydrophobe (ajout de PTFE)
- Un matériau assurant par la suite une tenue mécanique et des propriétés de collage (assurées par un matériau liant en polymère)

Le choix des deux premiers matériaux a rapidement été figé. Le noir de carbone Vulcan XC72, support de catalyseur classiquement utilisé, est utilisé comme conducteur électronique. Il sera stabilisé à l'aide de carboxyméthylcellulose (CMC) pour pouvoir être mieux dispersé dans l'eau.

Le PTFE utilisé se présente sous la forme d'une suspension commerciale à 60 % massique dans l'eau. Il est introduit dans l'encre pour garantir un caractère hydrophobe à la couche d'apprêt.

Finalement, le matériau polymère constitue l'unique mais non moindre inconnue de notre système. Il faudra aussi travailler sur la proportion de chacun de ces matériaux.

La composition de l'encre, c'est-à-dire les proportions relatives de chacun de ces matériaux, a ensuite dû être optimisée. Pour avoir une idée des proportions à viser, nous nous sommes rapportés à l'état de l'art de la réalisation des couches microporeuses des couches de diffusion gazeuses. Le chargement massique en PTFE dans les microporeux commerciaux est généralement de l'ordre de 5 à 30 %<sup>[7]</sup>. Cependant, l'augmentation du taux de PTFE a pour effet, en plus d'augmenter l'hydrophobicité, de diminuer la porosité<sup>[7],[8]</sup>. Ces deux effets sont bénéfiques dans le cas de notre procédé en limitant la diffusion de l'électrolyte de dépôt sous la matrice. Cela aura pour effet, sans l'éviter, de diminuer le dépôt de particules dans le volume du microporeux et de favoriser la croissance de nanofils.

La modification de la porosité d'une couche microporeuse par le PTFE observée dans l'état de l'art sera certainement aussi observable avec l'utilisation du polymère liant que nous utiliserons.

### **1.3.1. La formulation finale**

Le polymère liant utilisé est finalement le polyamide. Ses propriétés thermoplastiques et sa résistance chimique en font un matériau remplissant parfaitement notre cahier des charges. Sa température de transition vitreuse se situe en effet aux alentours de 80°C et il résiste parfaitement au milieu acide auquel il pourra être soumis.

La suspension finale présentant un extrait sec de l'ordre de 3 % en masse est élaborée pour obtenir dans la couche d'apprêt une composition massique telle que :

- 60 % de noir de carbone
- 30 % de PTFE
- 10 % de polyamide

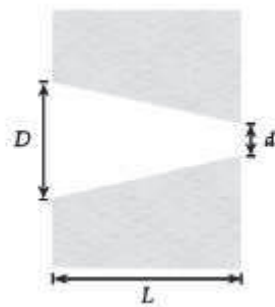
Ces valeurs sont des ordres de grandeurs utilisés dans nos travaux mais ne sont pas nécessairement les valeurs exactes obtenues sur chacun des échantillons.

La formulation finale ne constitue pas la solution parfaite pour résoudre l'ensemble des problèmes rencontrés et pour aboutir systématiquement à un résultat parfait. Cependant, elle a permis d'obtenir des résultats convenables, de réaliser les tests électrochimiques et les caractérisations physiques des structures obtenues.

### 1.3.2. Idées d'amélioration pouvant être apportées

Le principal point d'amélioration est évidemment la formulation de la suspension. L'utilisation d'autres matériaux conducteurs permettant de créer une meilleure interface matrice/microporeux serait par exemple envisageable. En se rapprochant de pigments plans plutôt que de particules sphériques, il serait possible d'obtenir une meilleure obturation de la base des pores. Quelques cas de morphologie de dépôt non-désirée sont présentés dans ce chapitre ; d'autres sont fournis à titre d'exemple en Annexe 1.

Les matrices pourraient aussi être perfectionnées. En effet, ces matrices commerciales obtenues par « ion track-etching » présente un profil de pore conique du fait de la gravure unilatérale <sup>[9],[10]</sup>. La gravure unilatérale est le procédé classiquement utilisé pour l'élaboration de ces membranes poreuses. Elle consiste à réaliser une gravure chimique de canaux à travers un matériau dense préalablement irradié par des ions lourds ; La gravure chimique suit le « chemin » défini par les zones irradiées. Au cours de la gravure chimique, les zones irradiées sont attaquées préférentiellement mais le matériau dense peut lui aussi subir une gravure de façon isotrope.



**Figure 40:** Profil d'un canal gravé au travers d'une membrane polymère par la méthode de track-etching <sup>[10]</sup>

Du fait, de l'attaque chimique du substrat dense pendant la gravure des zones irradiées, le profil des canaux peut ne pas être cylindrique comme présenté sur la Figure 40.

Cela explique notamment le diamètre supérieur des nanofils par rapport aux dimensions théoriques des pores. Ainsi, il existe des techniques pour réaliser des pores avec un profil plus symétrique et plus homogène sur la longueur. Cependant, elles ne sont pas forcément simples à mettre en place et c'est l'une des raisons pour laquelle les matrices commerciales ne sont pas de meilleure qualité ; d'autant plus que leur utilité première n'est évidemment pas de réaliser une croissance électrochimique. Nous reviendrons sur ce point par la suite, lors d'une analyse plus précise des images MEB.

## 2. L'électrodéposition nanoarchitecturée du platine

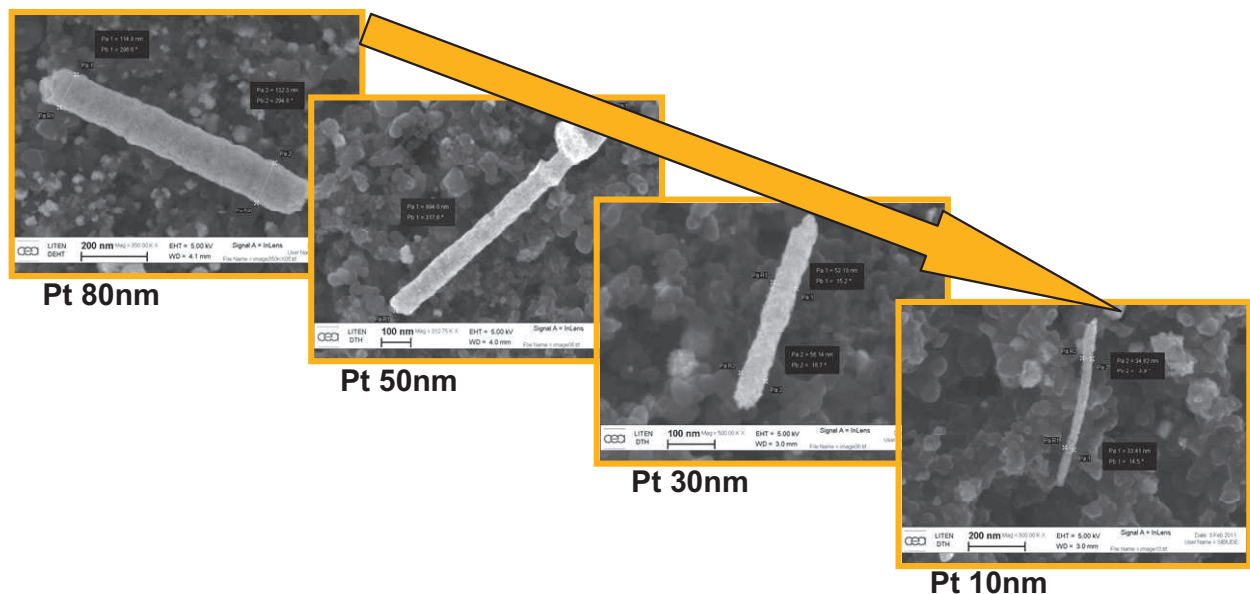
Nous allons maintenant nous concentrer sur la méthode d'électrodéposition sur les substrats précédemment obtenus. Nous ferons en premier lieu un bref tour d'horizon des différents dépôts obtenus afin de souligner le potentiel de la méthode et de détailler la méthodologie mise en place pour arriver à cette réussite.

*« Le monde appartient aux optimistes, les pessimistes ne sont que des spectateurs. »*

François Guizot

### 2.1. Faisabilité du dépôt électrochimique de nanofils de platine sur substrat microporeux au travers d'une matrice polycarbonate poreuse

Nous commencerons directement par exposer un exemple de réalisation de nanofils de platine. Le but est de montrer les potentialités du procédé, notamment par la réalisation de nanofils avec des matrices présentant différents diamètres de pores de 80, 50, 30 et 10 nm.



**Figure 41:** Images MEB d'un nanofil pour chacun des diamètres de pore testés

La Figure 41 présente une série d'images obtenues au microscope électronique à balayage sur des échantillons préparés avec des matrices présentant des diamètres de pores compris entre 80 et 10 nm.

### 2.2. Influence de la matrice

Dans un premier temps, nous allons comparer les dépôts de platine réalisés sur deux substrats similaire, associés ou non avec une matrice. Il est en effet essentiel de vérifier que la présence de la matrice ne conduit pas à des perturbations importantes vis-à-vis des

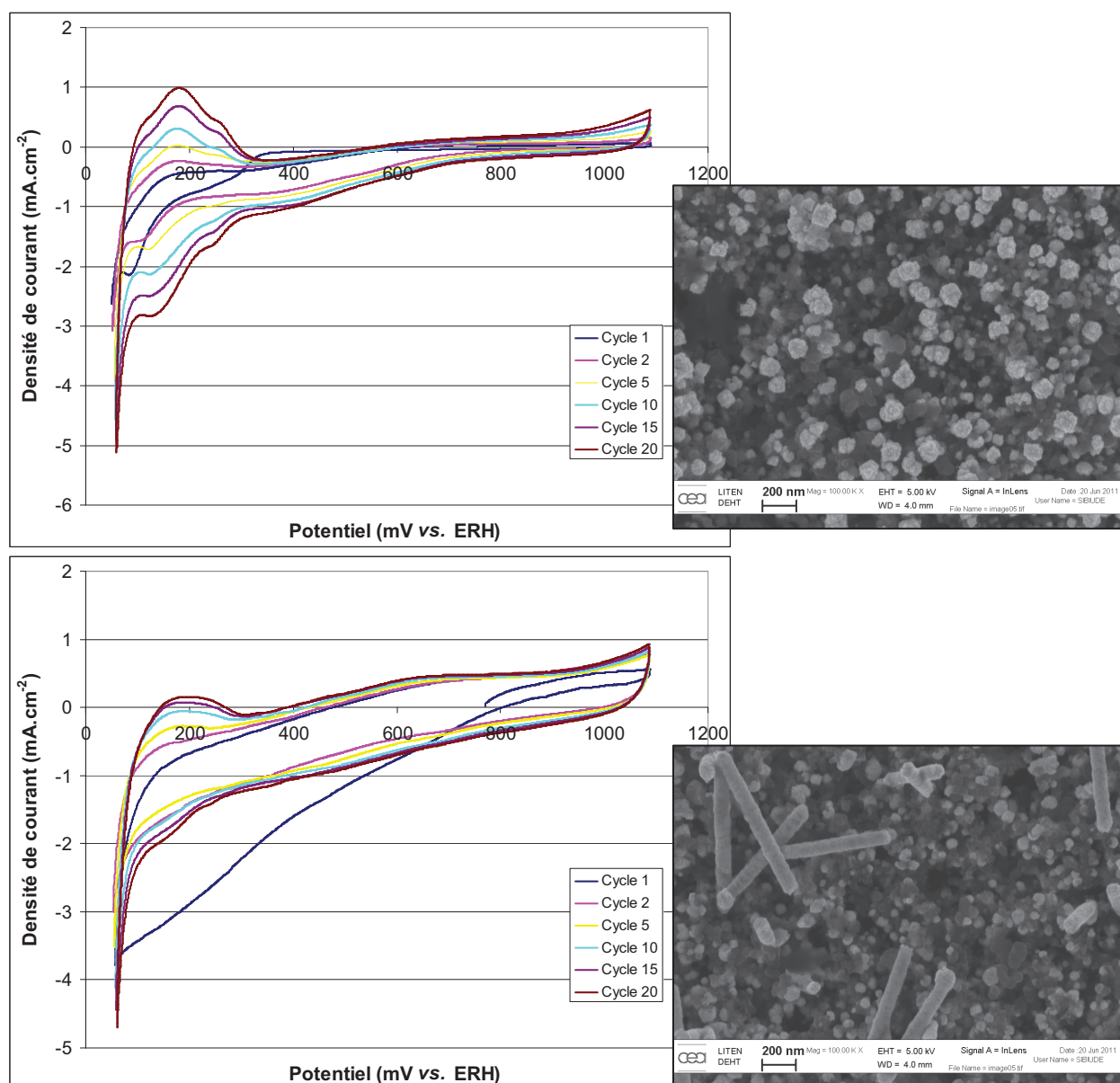


mécanismes de réduction des sels métalliques. Le principal risque est en effet de se voir imposer d'importantes limitations au niveau du transport de matière vers la zone de réaction. Pour observer les éventuelles influences de la matrice sur la réduction d'un sel de platine, nous avons comparé les dépôts obtenus sur un substrat simple (couche de diffusion commerciale SGL 24 BC) avec un substrat avec matrice présentant des pores de 50 nm.

Le sel utilisé est un acide hexachloroplatinique :  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Dans ce complexe, le platine présente un degré d'oxydation de 4 et la réduction jusqu'à la forme métallique se décompose selon les deux mécanismes réactionnels suivants <sup>[4],[5],[6]</sup> :



**Et/ou**



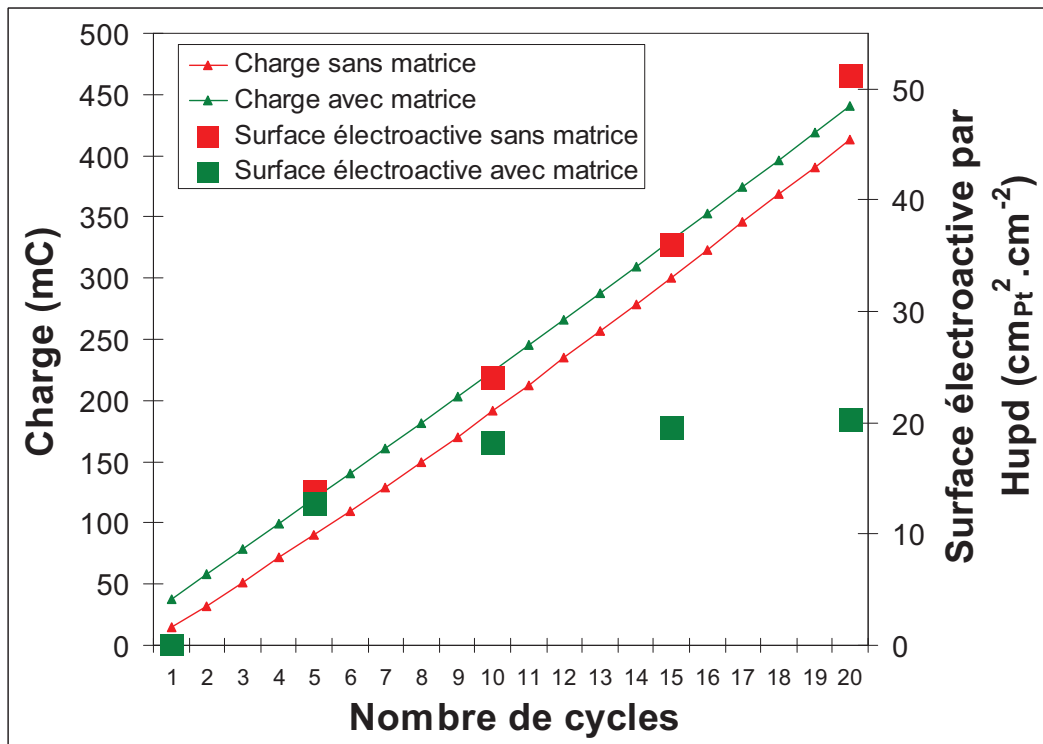
**Figure 42:** Voltampérométrie cyclique à  $20\text{mV.s}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  10mM sous azote sans matrice (haut) et avec matrice à pores de 50 nm (bas) et image MEB correspondante des dépôts associés

La Figure 42 présente différents cycles de voltampérométrie réalisée dans  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  pour un substrat seul et pour un substrat avec matrice. Elle fournit aussi une image des dépôts correspondants obtenue par microscopie sur laquelle nous pouvons remarquer une nette différence morphologique.

Les deux courbes de la Figure 42 montrent pourtant peu de différences entre les deux échantillons. En effet, les courants électrochimiques sont du même ordre de grandeur. Cependant, l'effet capacitif sur l'échantillon avec matrice est légèrement plus important (3,70 mF à 0,9 V vs. ERH) que sur celui sans matrice (1,48 mF à 0,9 V vs. ERH). Nous pouvons aussi noter une différence au niveau des résistances ohmiques de ces deux échantillons :

- $R_{\text{matrice}} = 10,1 \, \Omega$
- $R_{\text{sans matrice}} = 7,8 \, \Omega$

Nous expliquerons cette différence entre les résistances ohmiques par la plus faible surface de contact entre l'électrode et l'électrolyte dans le cas de l'échantillon avec matrice.



**Figure 43:** Courbes d'évolution de la charge et de la surface électroactive au cours des cycles voltampérométriques sous  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  pour l'échantillon sans matrice (rouge) et avec matrice (vert)

La Figure 43 présente les courbes d'évolution de la charge et de la surface électroactive mesurée par  $H_{UPD}$  au cours des cycles voltampérométriques pendant le dépôt. La charge a été déterminée par intégration du courant de réduction entre 50 mV et 700 mV vs. ERH (ce dernier étant arbitrairement considéré comme potentiel en dessous duquel la réduction du platine a correctement lieu) sur les cycles voltampérométriques.

Les résultats obtenus sont très proches pour la charge de dépôt, indiquant une cinétique de dépôt similaire dans les deux cas. Une nette différence est toutefois observable

dans le cadre des surfaces électroactives ; l'échantillon avec matrice présentant des valeurs de surface électroactive inférieures à l'échantillon sans matrice. Il est par ailleurs notable que cette différence augmente au fur et à mesure des cycles. Ceci est très probablement dû à la présence de la matrice qui limite la surface de platine en contact avec l'électrolyte. Cette limitation est d'autant plus importante que la longueur des fils est grande.

Une étude complémentaire a été mise en place sur deux substrats de même formulation et avec deux matrices de diamètres de pore différents (50 et 10 nm) pour déterminer la différence de rendement du dépôt avec ou sans matrice.

Les conditions de dépôt sont :

- Electrolyte :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M +  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  10 mM
- Potentiostatique : à un potentiel de 200 mV vs. ERH pour une charge de 200 mC

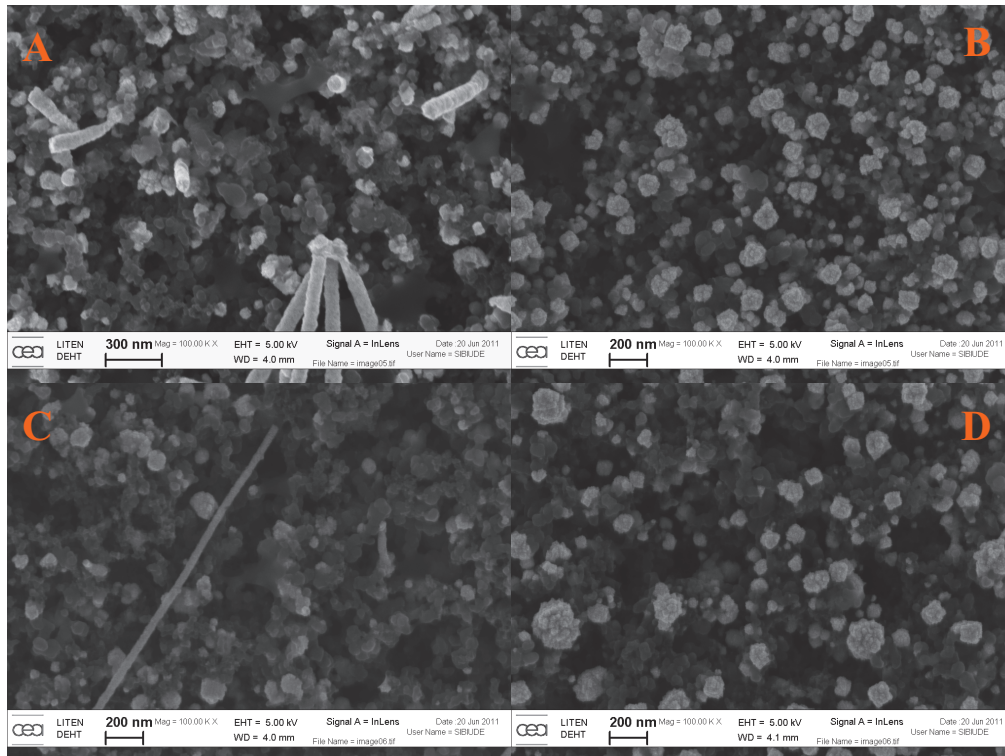
Nous avons appliqué ce même procédé de dépôt sur un échantillon avec une matrice et sur un autre préalablement nettoyé de celle-ci par dissolution.

**Tableau 6 :** Valeurs de chargement et de surface électroactive

Substrat	Matrice avec/sans (nm)	Chargement visé ( $\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Chargement mesuré ( $\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Rendement faradique (%)
1	50	200	171	85,5
	sans	200	173	86,5
2	10	200	124	62,0
	sans	200	125	62,5

Le **Tableau 6** regroupe les valeurs théoriques et mesurées du chargement en platine et le rendement faradique ainsi calculé. Les différences de rendement faradique observées semblent plutôt induites par le substrat lui-même que par la matrice. En effet, les deux substrats ont été élaborés de façon similaire, pourtant les mesures obtenues sur les deux échantillons sans matrice présentent des différences importantes.

Les valeurs de rendement éloignées de 100% peuvent être justifiées par des réactions parasites telles que l'évolution de l'hydrogène, la réduction d'oxygène encore présent dans le système ou la réduction d'oxyde de carbone ou de platine préalablement formé. Bien que nous ayons pris soin de conditionner au mieux les échantillons avec un gaz inerte, l'azote, nous n'avons pas pu déterminer avec précision l'origine de ces écarts.



**Figure 44:** Images MEB à 100KX sur substrat de 50 nm avec (A) et sans (B) matrice et 10 nm avec (A) et sans (B) matrice

Néanmoins, la Figure 44 montre une nette différence de morphologie du dépôt pour des chargements égaux dans le cas avec et sans matrice. La différence de rendement entre les deux substrats pour les échantillons sans matrice (Figure 44. B et D) est aussi clairement mise en évidence par microscopie.

### 2.2.1. Evolution des spectroscopies d'impédance de l'électrode au cours des différentes étapes du procédé

Nous allons examiner l'évolution de la spectroscopie d'impédance d'un échantillon avec matrice au cours du procédé de dépôt. Les caractérisations électrochimiques seront réalisées dans une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à chaque étape. La concentration de cet acide sera maintenu à 0,5M dans l'ensemble de l'étude afin de maintenir une force ionique relativement élevée et s'assurer d'une bonne conductivité.

**Tableau 7:** Valeurs obtenues par analyse des spectroscopies d'impédance électrochimique avec un circuit électrique équivalent

	avant dépôt	après dépôt	après retrait	après assemblage en demi-pile
Résistance ohmique (ohm)	6,92	6,98	6,83	9,35
Capacité spécifique (mF.s <sup>a-1</sup> )	14,1	16,2	15,6	20,3
Facteur a	0,815	0,825	0,802	0,693
Résistance de polarisation (ohm)	459	334	280	229

Le Tableau 7 fournit les valeurs obtenues en modélisant les données par EIS avec un circuit électrique équivalent à chaque étape du procédé. La résistance ohmique présente des valeurs proches exceptée après assemblage en demi-pile avec la membrane en Nafion® où une nette augmentation est observable. Cette augmentation est attribuée à la résistance de contact entre la couche active et la membrane. La couche active présentant une rugosité importante, il est difficile de considérer une interface parfaite avec la membrane. En particulier, l'absence d'utilisation d'une imprégnation d'ionomère sur la couche active ne favorise pas une interface propre entre ces deux milieux. Nous pourrions notamment considérer que ce problème est causé par des zones de gonflement de la membrane en Nafion® distribuées aléatoirement sur la surface de l'échantillon.

Le facteur a, traduisant l'homogénéité de l'électrode, présente une nette diminution lors de l'assemblage en demi-pile. Ce facteur est égal à 1 dans le cas d'un condensateur idéal ( $Q = C$ ) et à 0,5 dans le cas où la capacité est un élément à phase constante à 45 ° (appelé impédance de Warburg). Cette diminution traduit un écart important par rapport au condensateur idéal (cas où  $a = 1$ ) et peut être assimilée à une mauvaise homogénéité sur l'ensemble de la surface.

Cet écart est également observable au niveau de la capacité spécifique.

### 2.3. Optimisation du procédé d'électrodéposition

Dans le cadre de cette étude, nous passerons en revue les différents paramètres utilisés pour contrôler nos dépôts et nous expliquerons le choix de la méthode choisie.

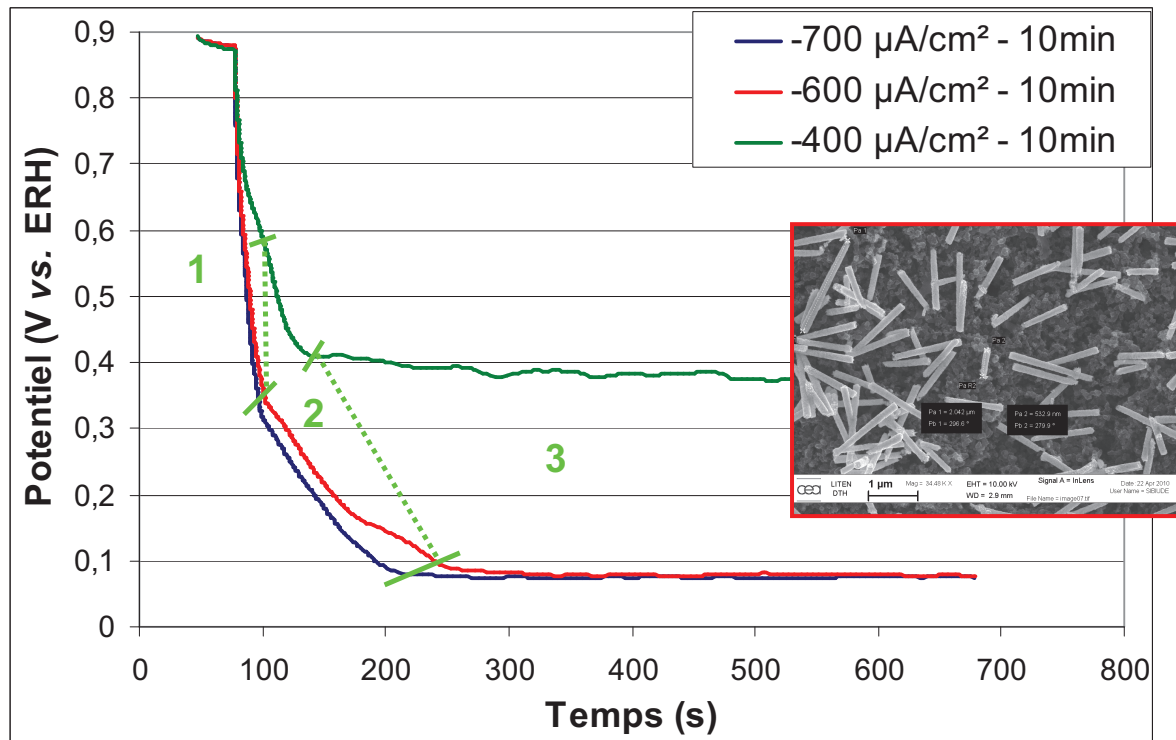
En premier lieu, la méthode la plus évidente a été de mettre en place un dépôt galvanostatique. En effet, cette technique de dépôt électrochimique est largement employée car elle permet, par le calcul de la charge, en fixant un temps et un courant, de contrôler les quantités déposées.

### 2.3.1. Dépôt galvanostatique : influence de la densité de courant

Quelques tests ont été menés avec des courants relativement élevés de l'ordre du  $\text{mA.cm}^{-2}$ . Ceux-ci donnent lieu à des potentiels très faibles et souvent nettement dans la zone de réduction du proton engendrant une compétitivité entre la réaction de réduction du platine et celle du proton. Ceci implique une modification du rendement faradique de la réduction du platine et ne permet pas un bon contrôle des quantités déposées.

Cet inconvénient est d'autant plus souligné par les problèmes d'homogénéité du substrat explicité précédemment. En effet, les différences du substrat auront souvent pour effet de modifier sa résistance et donc le potentiel au cours du dépôt.

Nous allons malgré tout nous intéresser à la comparaison de dépôts réalisés à différents courants pour des temps équivalents.



**Figure 45:** Courbes d'évolution du potentiel en fonction du temps pour différents dépôts galvanostatiques à travers des pores de 80 nm de diamètre et image MEB correspondant au dépôt à  $-700 \mu\text{A.cm}^{-2}$  (encadré rouge)

Les courbes d'évolution du potentiel de la Figure 45 mettent clairement en évidence la différence de potentiel induit au cours du dépôt. Nous pouvons néanmoins discriminer différentes zones communes à l'ensemble de ces courbes :

- Zone 1 : elle s'étale sur un intervalle de temps relativement faible au cours duquel une brusque diminution de potentiel est observée. Elle est assimilée au chargement de la capacité de double couche à l'interface.



- Zone 2 : la diminution de potentiel est toujours observable, de façon moins brusque et sur un intervalle de temps un peu plus grand. Cette zone est assimilée à la germination du platine sur le substrat et au début de la croissance.
- Zone 3 : finalement, le potentiel atteint un palier. Cette stabilisation est attribuée à un régime stationnaire de croissance limité par la diffusion. Cependant, un effet cinétique se fait aussi ressentir et se traduit par un palier différent dans le cadre de l'échantillon réalisé à  $-400 \mu\text{A.cm}^{-2}$ .

Ces différences de potentiel se traduisent par des divergences d'écart relatif plus ou moins importantes entre la longueur théorique des nanofils et les longueurs mesurées comme notées dans le Tableau 8.

Le Tableau 8 met en évidence que l'écart relatif de la longueur des nanofils est d'autant plus important que le courant de réduction est faible, donc le potentiel élevé. Les densités de courant en  $\text{mA.cm}^{-2}$  sont calculées en ramenant le courant appliqué au cours du dépôt à la surface d'électrode délimitée par les pores de la matrice. Pour les deux valeurs de courant de réduction les plus élevées, la courbe de potentiel semble modifiée uniquement dans la partie transitoire. La valeur du potentiel de dépôt apparaît donc comme un paramètre primordial à contrôler pour obtenir une architecture correcte par rapport à nos objectifs.

**Tableau 8 :** Longueurs théoriques et mesurées des nanofils pour les dépôts présentées en Figure 45

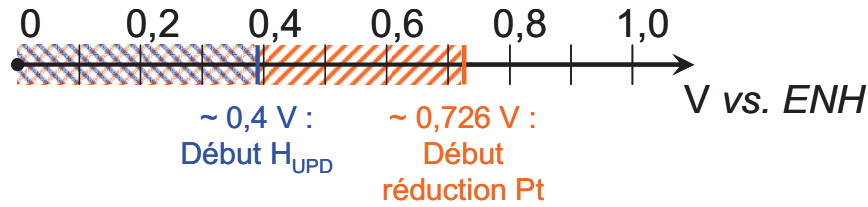
Densité de courant ( $\text{mA/cm}^2$ )	Longueur théorique des fils ( $\mu\text{m}$ )	Longueur mesurée ( $\mu\text{m}$ )	Ecart relatif entre mesure et théorie (%)
-35	3,3	1,8	45
-30	2,8	1,4	50
-20	1,9	non mesurable	

Par la suite, et pour les diverses raisons explicitées dans cette section, nous nous sommes penchés vers un dépôt potentiostatique.

### 2.3.2. Dépôt potentiostatique : influence du potentiel appliqué

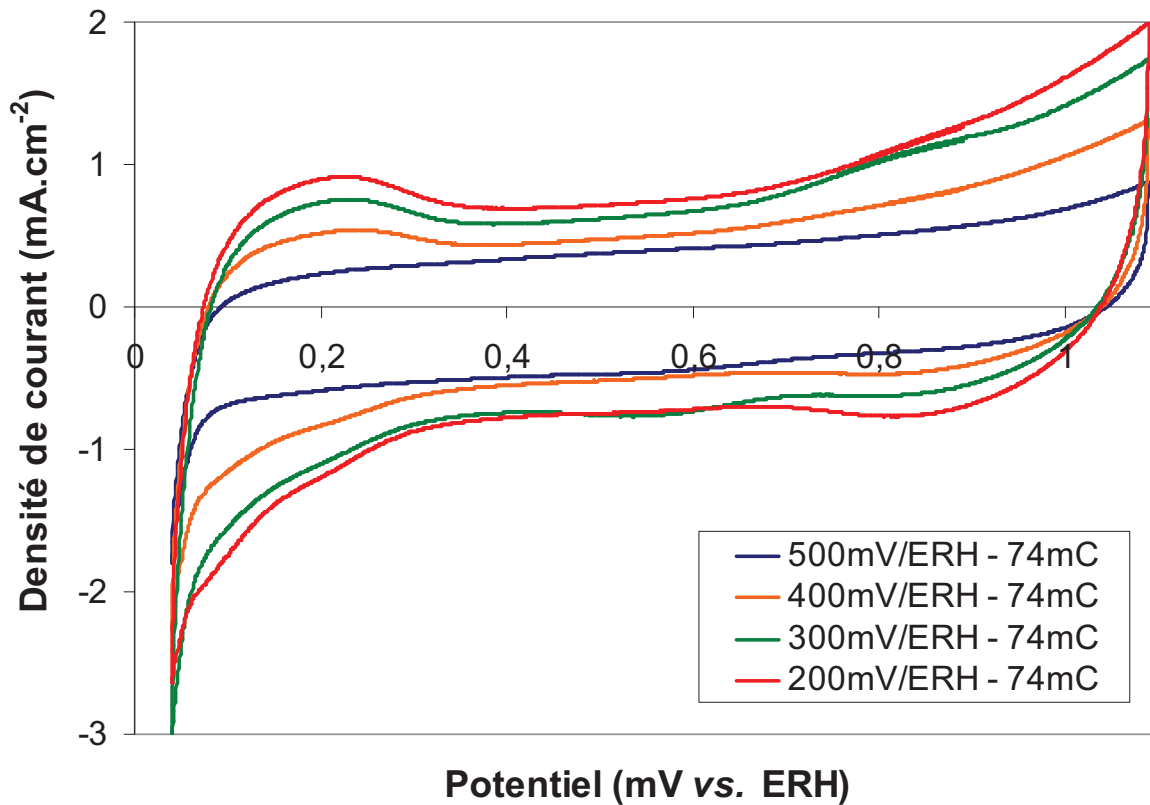
Les procédés classiques proposent de fixer un potentiel et un temps pour réaliser le dépôt électrochimique. Cependant, ce type de méthode ne permet pas de répondre pleinement à nos besoins en ne permettant pas de contrôler la charge de dépôt et donc la quantité. Bien évidemment, la nécessité de connaître les quantités déposées dans le cadre de nos travaux est essentielle. Les fonctionnalités du logiciel EC-Lab utilisé pour le contrôle du potentiostat permettent de palier à ce manque en fixant certaines limites de fin de dépôt. En effet, il est possible d'imposer une limite sur la quantité de charges ayant traversé le circuit. Ce type de dépôt permet ainsi de contrôler les quantités déposées et sera donc utilisé par la suite.

L'intérêt de la technique de dépôt potentiostatique est de pouvoir se placer à un potentiel précis dans une fenêtre donnée. Dans notre cas la fenêtre de potentiel visée s'étend du potentiel de début de réduction du platine à celui de réduction du proton (Figure 46).



**Figure 46:** Axe de potentiel faisant apparaître la zone de réduction du platine et la zone d'adsorption du proton

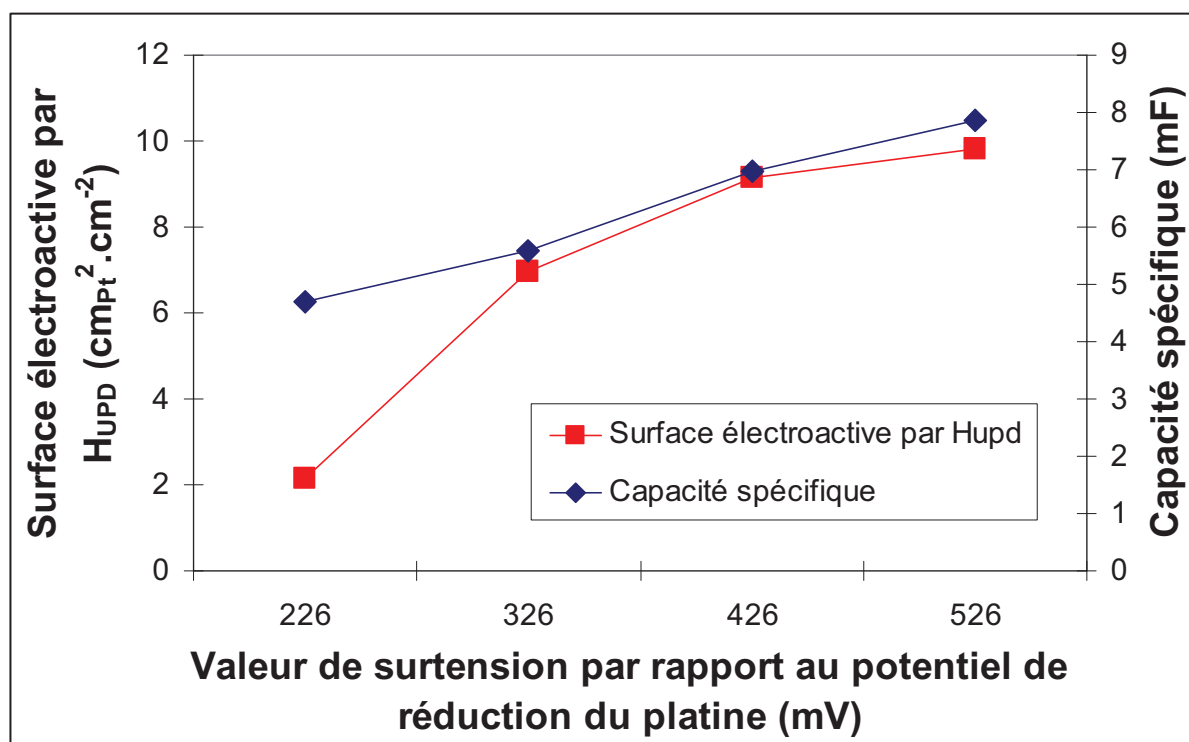
Des dépôts de même charge seront effectués à différents potentiels sur l'ensemble de la fenêtre de potentiel entre 500 et 200 mV.



**Figure 47:** Voltampérométrie cyclique sous azote à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M après dépôt à différents potentiels pour une même charge à travers des pores de 50 nm

La Figure 47 montre les différences des réponses électrochimiques des échantillons après dépôt sous azote. Les surfaces électroactives de platine mesurées par  $\text{H}_{\text{UPD}}$  ainsi que les valeurs d'effet capacitif sont visiblement différentes en fonction du potentiel de dépôt.



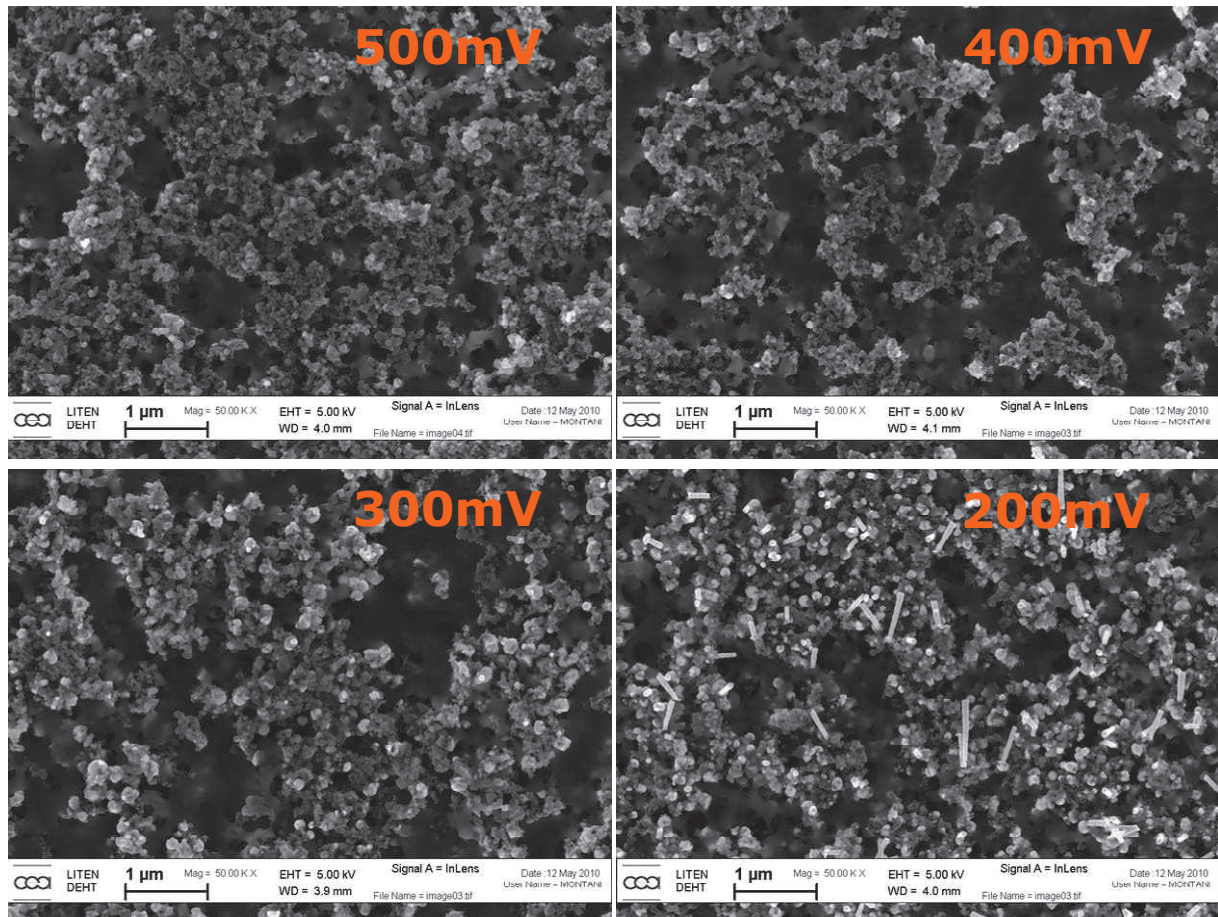


**Figure 48:** Courbe d'évolution de la surface électroactive mesurée par  $H_{UPD}$  (rouge) et de la capacité spécifique (bleu) après dépôt en fonction de la surtension appliquée par rapport au potentiel de réduction du platine lors de dépôts potentiostatique pour une charge fixée de 74 mC

Les valeurs de surface électroactive et de capacité spécifique sont visibles sur la Figure 48. L'augmentation de la surface active en fonction du potentiel de dépôt semble également atteindre un plateau avec une hausse moins importante lorsque la surtension augmente de 426 mV à 526 mV. Cette allure logarithmique de l'évolution de la surface électroactive est due à la compétition entre la réduction du platine et l'adsorption des protons lorsque la surtension est élevée et que le potentiel est proche de la zone de  $H_{UPD}$ . Pour cette raison, et du fait des complications d'interprétation que nous pourrions rencontrer en appliquant des potentiels encore inférieurs qui s'approcheraient du potentiel de 0 V vs. ERH (équivalent à une surtension de 526 mV) sera donc considéré comme optimum et sera conservé pour la suite de l'étude. Si le plateau qui tend à se former lors de l'augmentation de la surtension peut s'expliquer par la proximité de la zone de  $H_{UPD}$ , l'augmentation importante de surface aux faibles surtensions fait apparaître la complexité d'analyse du phénomène. En effet, cette modification pourrait plutôt être expliquée par d'autres réactions parasites :

- Réaction de réduction de l'oxygène
- Réduction des oxydes de carbone
- Réduction des oxydes de platine

La capacité spécifique semble quant à elle évoluer de manière linéaire. Ceci est notamment dû au fait que le substrat seul présente lui aussi une capacité spécifique non nulle avant dépôt.



**Figure 49:** Images MEB des échantillons réalisés par dépôt à charge égale pour différents potentiels

Les images des échantillons sur la Figure 49 viennent confirmer les observations faites lors des analyses électrochimiques. Les échantillons réalisés à 500 et 400 mV présentent très peu de particules de platine tandis que ceux à 300 et 200 mV font respectivement apparaître des bases de nanofils et des nanofils.

### 2.3.3. Etude de l'influence de la concentration en sel de platine

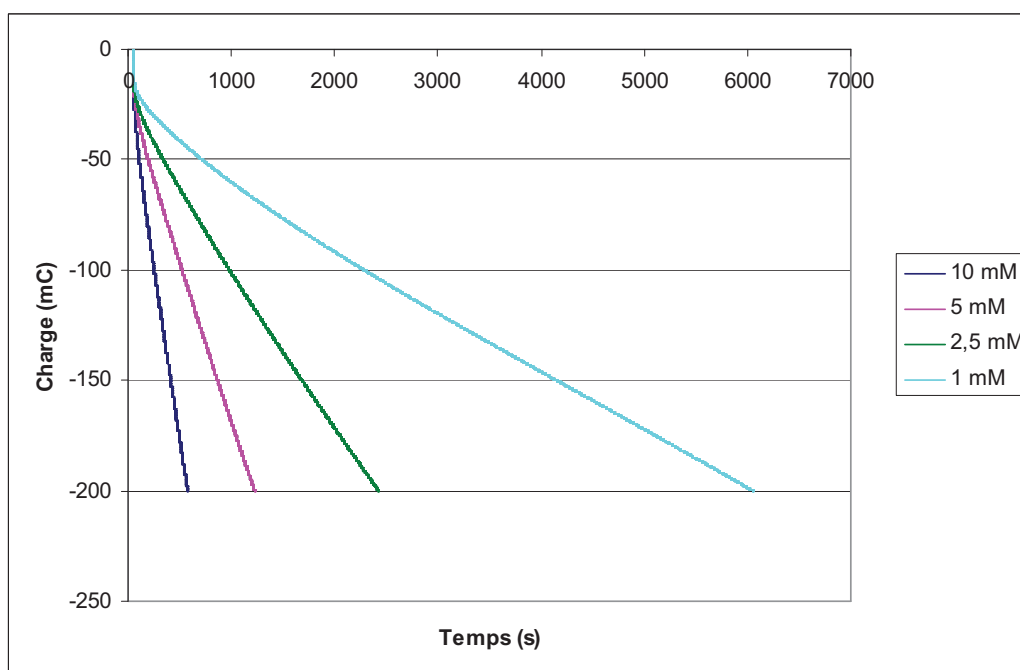
La modification de la concentration aura une influence évidente sur le transport des ions platine vers la zone de réaction.

A nouveau, nous avons fixé une charge de dépôt fixe au cours de cette étude (200 mC) et les dépôts ont tous été réalisés à 200 mV. La concentration de l'électrolyte support,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M étant largement supérieure à la gamme de concentration en sel platinique étudiée, la force ionique ne sera pas réajustée.

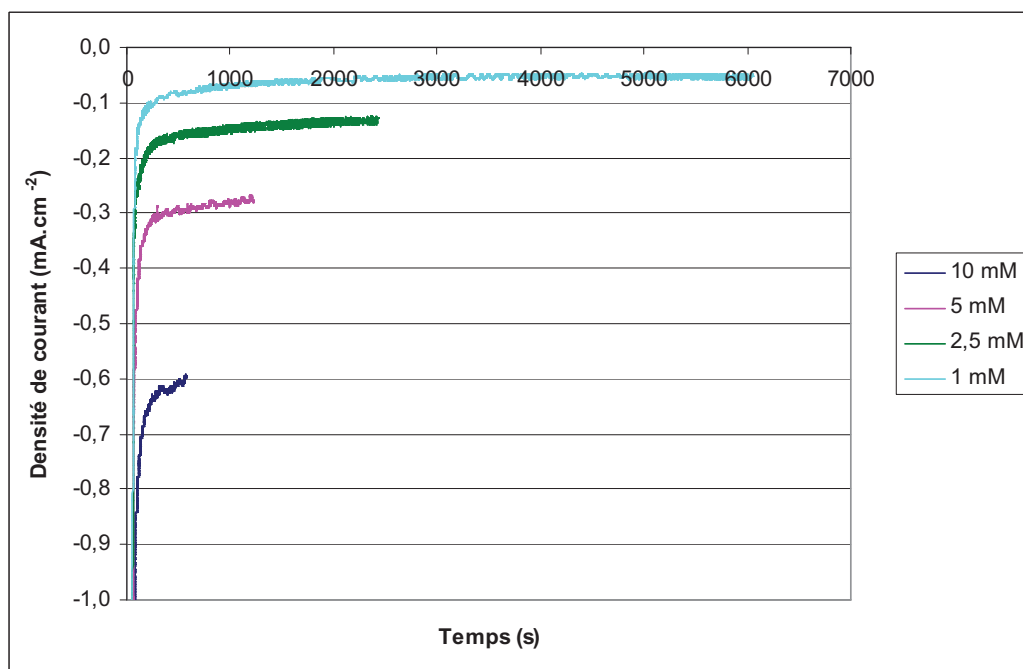
**Tableau 9:** Valeur de force ionique pour les différents électrolytes utilisés

Concentration en acide sulfurique (M)	Concentration en acide hexachloroplatinique (mM)	Force ionique de l'électrolyte (M)
0,5	10	1,530
0,5	5	1,515
0,5	2,5	1,508
0,5	1	1,503
0,5	0	1,500

Le Tableau 9 donne la force ionique de la solution en fonction de la concentration en sel de platine. Cela permet de vérifier que la variation de force ionique de l'électrolyte reste négligeable.

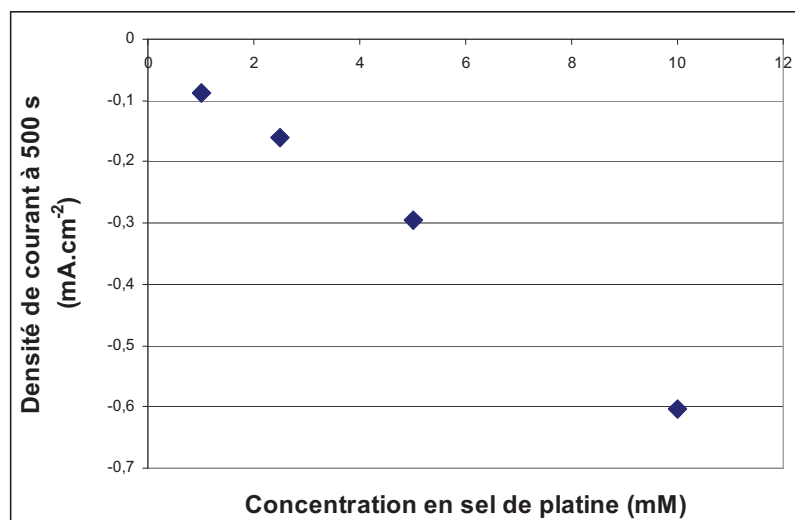
**Figure 50:** Courbe d'évolution de la charge au cours du dépôt dans les différents électrolytes

Le changement de concentration modifie nettement la cinétique de la réaction comme nous pouvons le constater sur la Figure 50 présentant l'évolution de la charge traversant le circuit en fonction du temps pour différentes concentrations de sel platinique.



**Figure 51:** Courbe d'évolution de la densité de courant au cours du dépôt dans les différents électrolytes

Cette différence de cinétique est mise en évidence par des densités de courant décroissantes avec la concentration de l'électrolyte.



**Figure 52:** Densité de courant à 500 s en fonction de la concentration

La Figure 52 met en évidence une évolution linéaire de la densité de courant en fonction de la concentration.

La tendance de la Figure 52 peut être décrite par une loi de Fick :

$$I = \frac{nFD}{d} C \quad \text{Équation 15: Loi de Fick décrivant la Figure 52}$$

Où :

*I* : Courant de diffusion

*n* : nombre d'électrons impliqué dans la réaction

*F* : constante de Faraday

*D* : coefficient de diffusion

*d* : distance de diffusion

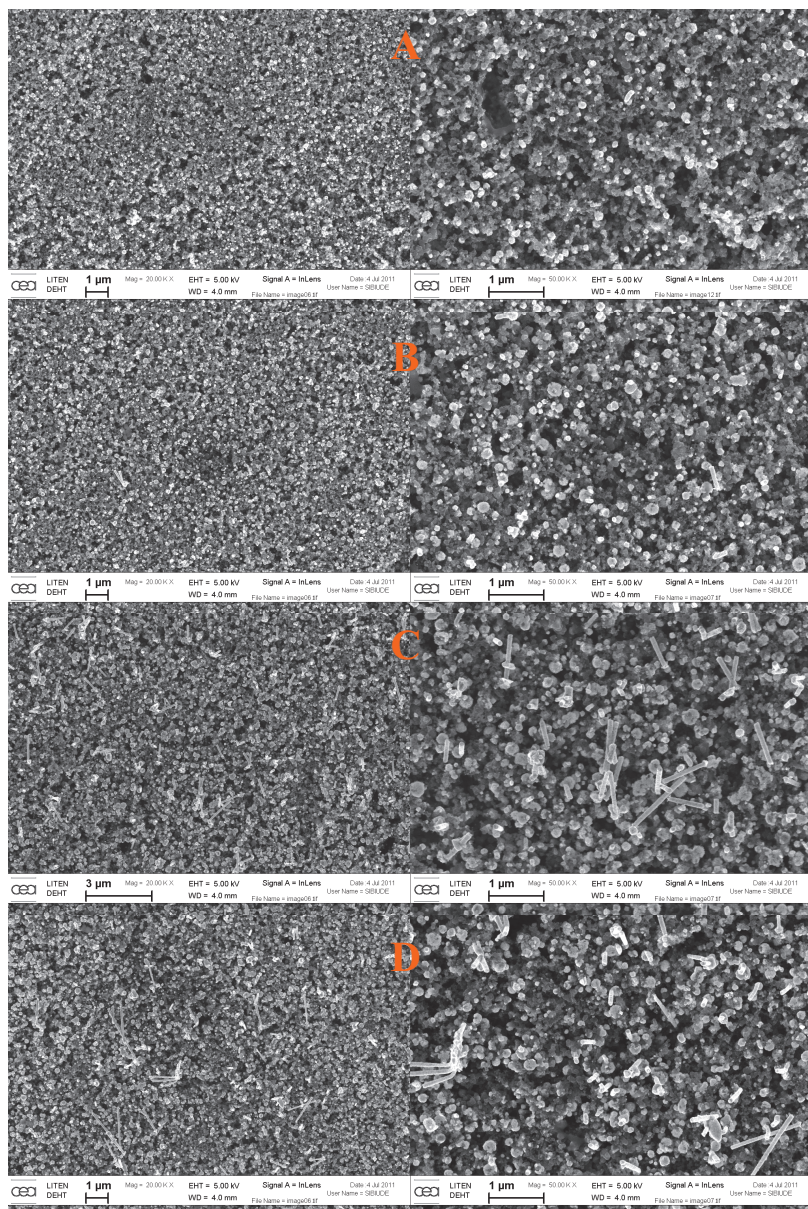
*C* : concentration de l'espèce considérée

Le premier terme du produit de l'Équation 15 est égal au coefficient directeur de la tendance de la Figure 52. Nous pouvons donc déterminer le coefficient de diffusion :

$$D = 9,42 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ce coefficient de diffusion commun signifie notamment que, même à 1 mM, il n'y a pas de limitation par diffusion, en régime stationnaire, malgré la présence de la matrice. Ce résultat vient confirmer les observations faites dans la section 2.2, sur l'exploration de l'influence de la matrice sur les propriétés électrochimiques de l'électrode.





**Figure 53:** Images MEB au grossissement de 20KX (gauche) et 50KX (droite) pour l'électrolyte à 10 mM (A), 5 mM (B), 2,5 mM (C) et 1 mM (D)

Les observations au MEB montrées sur la Figure 53 font ressortir une importante différence de morphologie entre les différents dépôts. La diminution de la concentration semble favoriser la croissance de nanofils sans pour autant faire apparaître une croissance plus importante de particules dans les volumes libres. Cela semble démontrer que la diminution de la cinétique permet de mieux contrôler le dépôt.

**Tableau 10:** Surfaces électroactives mesurées par  $H_{UPD}$  en fonction de la concentration de dépôt

Concentration en platine (mM)	Surface électroactive après dépôt ( $\text{cm}_{\text{Pt}}^2/\text{cm}^2$ )	Surface électroactive après assemblage avec Nafion ( $\text{cm}_{\text{Pt}}^2/\text{cm}^2$ )	Ecart relatif de surface active entre ces deux étapes (%)
10	14,09	12,49	-13
5	16,41	17,53	6
2,5	13,85	11,25	-23
1	10,81	9,51	-14

Le Tableau 10 recense les valeurs mesurées par  $H_{UPD}$  de surfaces électroactives après :

- Le dépôt en présence de la matrice
- L'assemblage en demi-pile avec une membrane Nafion<sup>®</sup> N212

Le premier constat est que les valeurs de surface électroactive après dépôt sont relativement proches sur les différents échantillons malgré les différences de morphologie observées. Cependant, malgré une croissance des nanofils plus favorable à faible concentration, cela ne semble pas aboutir à une augmentation significative de la surface électroactive. Cela semble cohérent avec l'idée d'un meilleur contrôle du dépôt lors de la diminution de la cinétique et qui a certainement pour effet l'obtention de nanofils moins rugueux.

**Tableau 11:** Etude du rendement faradique de l'électro-réduction du platine par mesure de chargement en absorption UV

Concentration en acide hexachloroplatinique dans l'électrolyte ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )	Chargement visé ( $\mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ )	Chargement mesuré ( $\mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ )	Rendement faradique (%)
10	200	166	83
5		137	69
3		125	63
1		122	61

Le Tableau 11 montre les résultats obtenus des mesures de chargement de platine. Le premier point notable de cette étude est la valeur de rendement de 83 % obtenue avec une concentration de 10 mM qui sera vérifiée sur l'ensemble des mesures réalisées avec une telle concentration (présentées dans la suite du document). La deuxième observation que nous pouvons faire concerne la décroissance de ce rendement avec la diminution de la concentration. Malgré la tendance favorable de la diminution de la concentration pour privilégier la croissance de nanofils, le rendement faradique de la réduction de platine se voit diminué de façon relativement importante.

Cette diminution peut s'expliquer par la cinétique plus lente de réaction, laissant plus de temps aux réactions parasites pouvant se produire pendant le dépôt. Parmi ces réactions, difficiles à mettre en évidence, la plus probable est l'adsorption des protons à la surface du platine formé. Cependant, la présence d'oxygène dans le système pourrait aussi avoir pour

effet d'engendrer un courant de réduction d'oxygène sur le platine venant diminuer le rendement de la réaction visée.

#### **2.3.4. Conclusion sur les paramètres à utiliser**

Les études précédentes ont permis d'optimiser quel que peu l'étape d'électrodéposition et d'en explorer certains paramètres. Néanmoins, nous n'avons pas la prétention de fournir des paramètres optimaux et de nombreuses améliorations pourraient encore y être apportées. Cependant, ces paramètres ont permis de mener à bien les travaux et de dégrossir largement le sujet tout en tenant compte de la contrainte de temps.

Bien que l'ensemble des paramètres explorés puisse encore être perfectionné, nous choisirons de travailler :

- En dépôt potentiostatique à 200 mV vs. ERH
- Avec une concentration en platine de 10 mM dans la majorité des cas, pour des raisons de temps de dépôt et garder un rendement élevé (bien qu'il ait été mis en évidence que des concentrations inférieures favorisent la croissance de fils).



### 3. Premières réalisations – Exploration des propriétés électrocatalytiques utiles aux piles à combustible et morphologie des dépôts

Les deux parties précédentes ont permis de figer un procédé adapté et le plus fiable possible afin d'obtenir la structure recherchée. Cette partie constitue un préambule et un passage obligatoire afin de comprendre la structure et la caractériser avant le transfert vers le test en pile. La structure mise en place étant très innovante et encore exclusive au moment de l'écriture de ces lignes, nous ne pourrions trouver une réponse à chaque question soulevée. Néanmoins, nous essayerons le plus précisément possible d'émettre des hypothèses pertinentes.

#### 3.1. Evolution des performances électrocatalytiques en fonction du chargement en platine et de la géométrie des nanofils

Cette section est une étude paramétrique des performances électrochimiques de la structure en fonction de deux paramètres relativement liés que sont le chargement en catalyseur et sa géométrie. En effet, pour deux valeurs de diamètre, un même chargement induira une longueur de fils différente ; Le terme le plus juste serait donc de parler de facteur de forme à chargement donné.

##### 3.1.1. Etude des performances électrocatalytiques en fonction du chargement pour un diamètre fixé

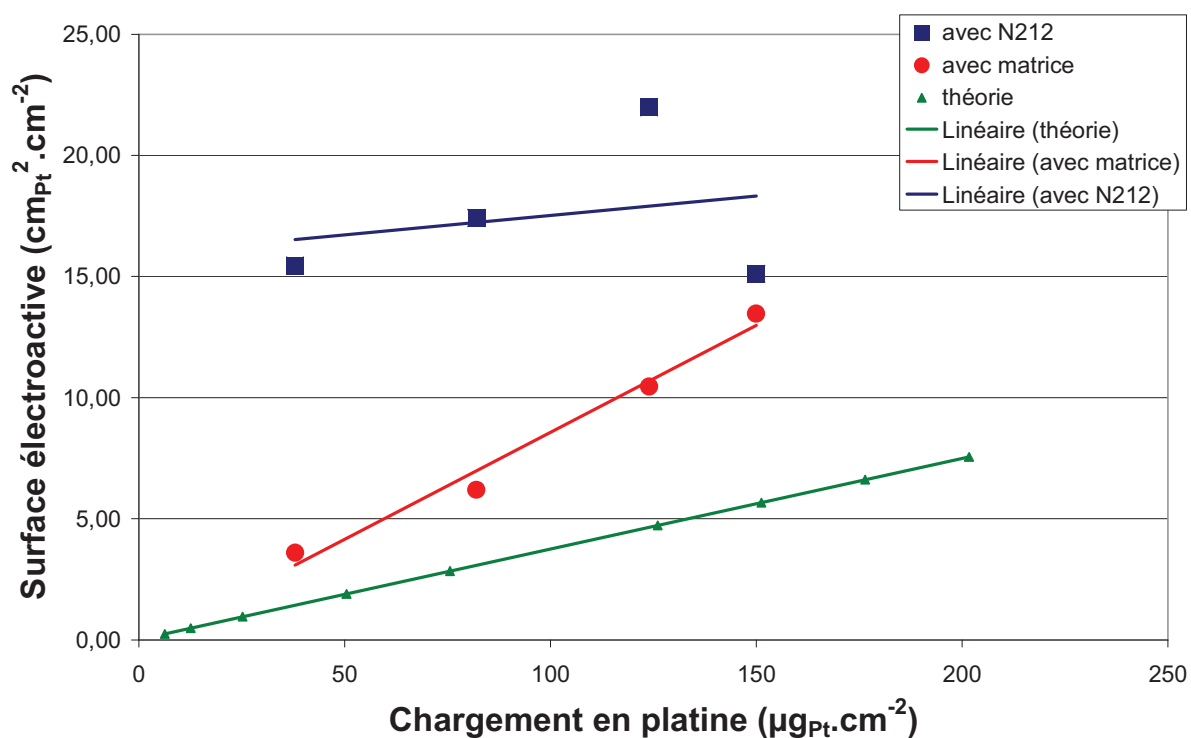
Pour confirmer la validité de cette étude, une évaluation du rendement faradique a notamment été mise en place pour vérifier la reproductibilité du procédé à différents chargements et sur deux diamètres de pore. Les dépôts ont été réalisés à 200 mV avec une concentration en platine de 10 mM et pour une charge de 200 mC.

**Tableau 12:** Valeurs de chargement réel mesurées par ICPMS (noir) et rendement faradique de la réaction d'électro-réduction du platine (gris) en divisant le chargement mesuré par le chargement théorique calculé selon l'Équation 13 présentée page 84

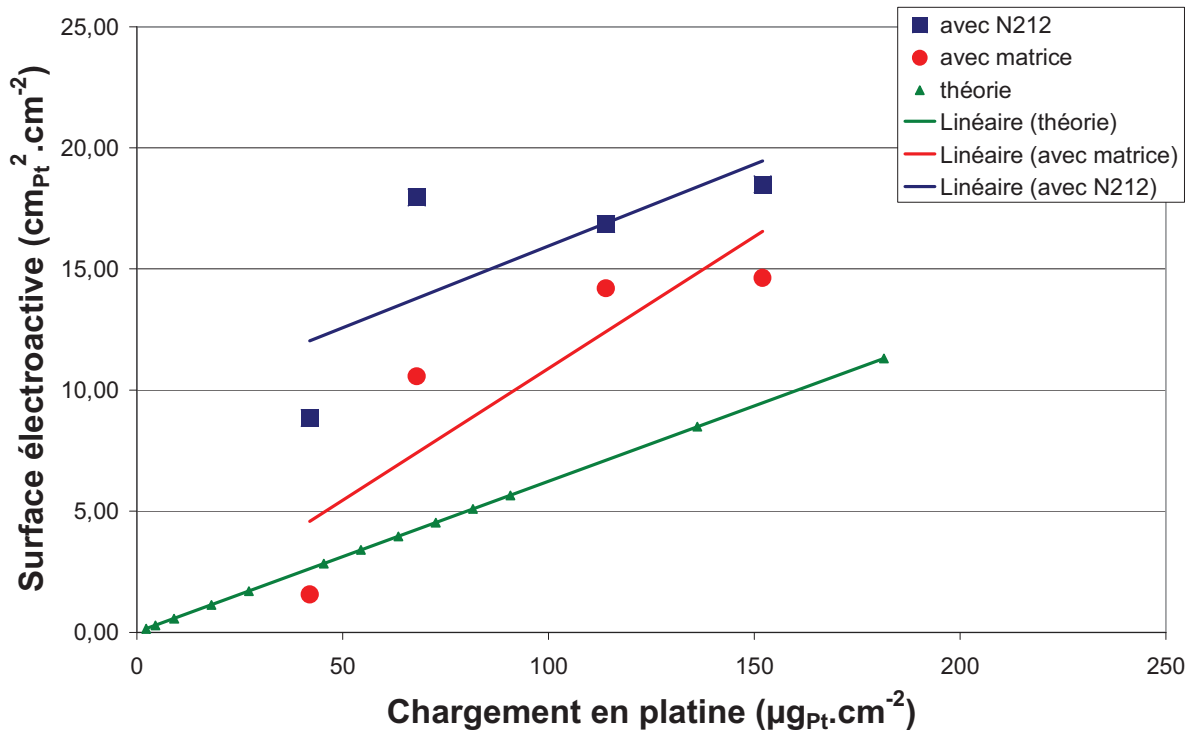
Chargement en platine visé ( $\mu_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ )	200	150	100	50
Chargement en platine mesuré après dépôt à travers 50 nm ( $\mu_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ ) (rendement en %)	150 (75)	124 (83)	82 (82)	38 (76)
Chargement en platine mesuré après dépôt à travers 30 nm ( $\mu_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ ) (rendement en %)	152 (76)	114 (76)	68 (68)	42 (84)

Le Tableau 12 permet de vérifier la validité de l'étape d'électrodéposition sur les échantillons de cette étude. En effet, les valeurs de chargement mesurées par ICPMS sont en accord avec les chargements visés en fonction de la charge appliquée lors du dépôt.

Nous allons nous intéresser aux performances électrocatalytiques de ces deux séries d'échantillon et plus particulièrement de l'évolution de ces performances en fonction du chargement pour chacune d'entre elles.

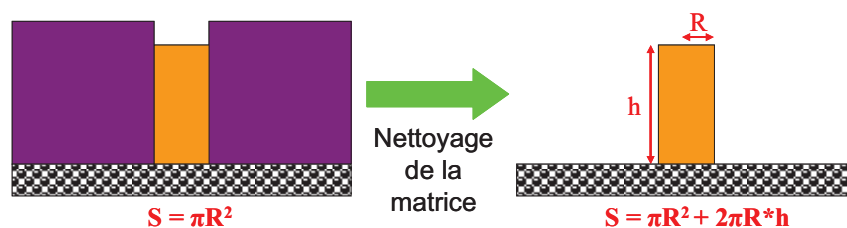


**Figure 54:** Evolution de la surface électroactive mesurée par  $H_{\text{UPD}}$  en fonction du chargement pour un dépôt à travers des pores de 50 nm



**Figure 55:** Evolution de la surface électroactive mesurée par  $H_{UPD}$  en fonction du chargement pour un dépôt à travers des pores de 30 nm

Les Figure 54 et Figure 55 font apparaître l'évolution de la valeur de surface active en fonction du chargement de l'échantillon pour des matrices dont le diamètre des pores est de 50 et 30 nm respectivement. Une relation linéaire de cette évolution peut être observée pour les échantillons avec matrice (directement après dépôt) tandis que les valeurs sont beaucoup plus dispersées autour de la courbe de tendance après assemblage avec une membrane de Nafion NRE 212 CS. Bien que cette linéarité soit moins visible sur la série d'échantillons à 30 nm, c'est une tendance généralement observée. Cependant, fait remarquable par rapport à ce qui avait pu être discuté précédemment, les valeurs de surface active après assemblage sont cette fois supérieures à celles après dépôt. Ceci peut s'expliquer par la « libération » d'une surface importante de platine, préalablement bloquée par la matrice.



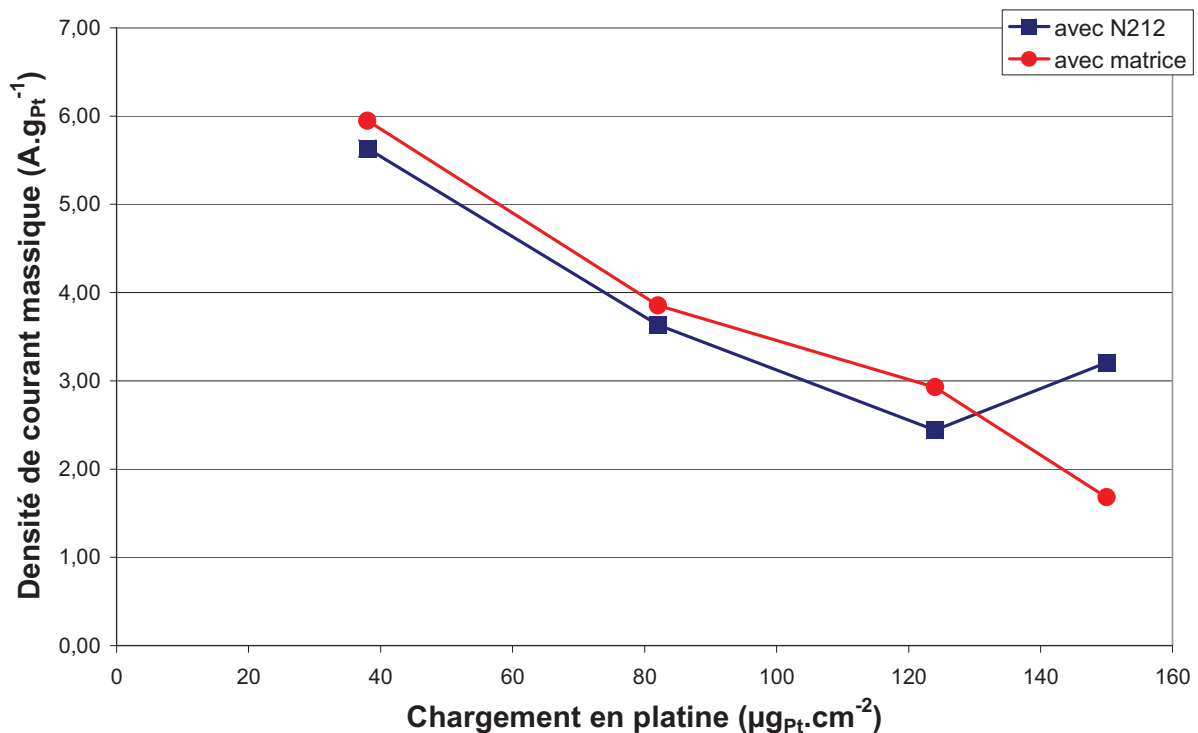
**Figure 56:** Schéma représentation le phénomène de libération de surface électroactive de platine par nettoyage de la matrice

La Figure 56 illustre de façon très schématique ce phénomène en faisant apparaître une grosse partie de la surface de platine non accessible à l'électrolyte à cause de la matrice. De façon générale, et certes évidente après coup, nous vérifions aussi l'augmentation correcte

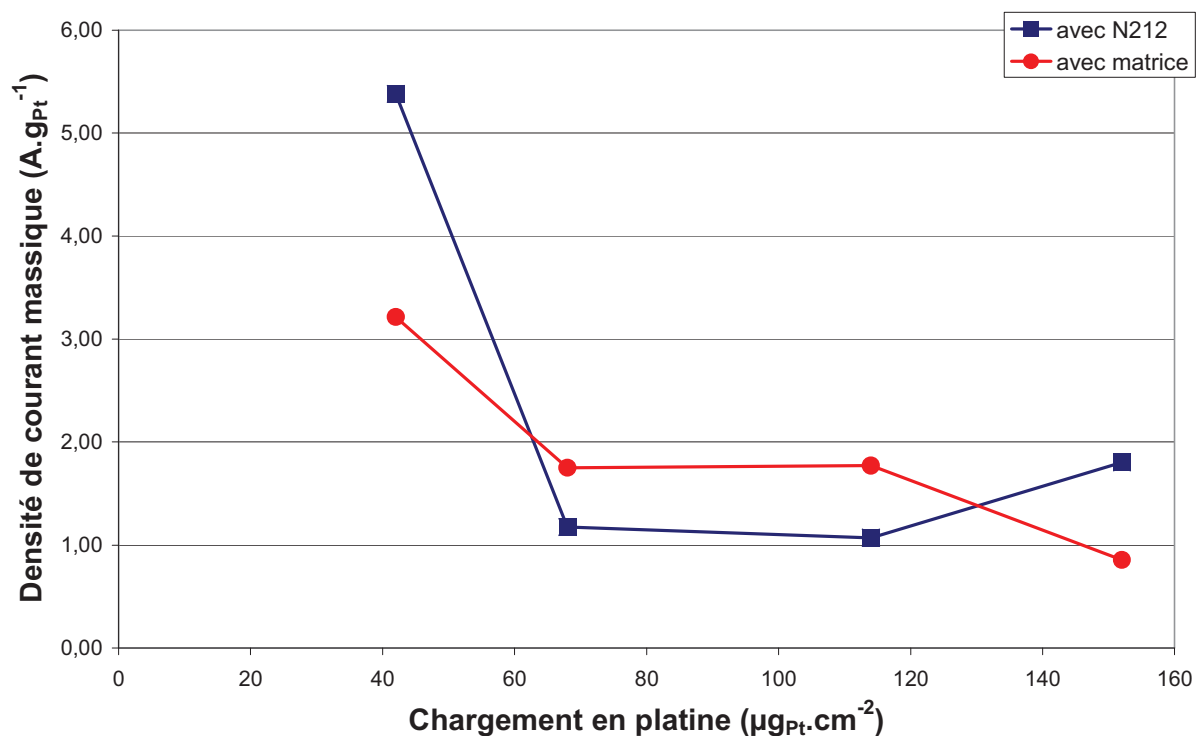
de surface électroactive avec le chargement en platine. Ceci semble trivial mais a le mérite d'avoir été vérifié pour ce type de structure. Cette augmentation est notamment observable même en présence de la matrice, ce qui est contraire à la schématisation fournie sur la Figure 56 selon laquelle seule la surface supérieure du nanofil est en contact avec l'électrolyte. Cela signifie donc que l'interface électrolyte/platine n'est pas limitée à cette surface. Comme nous le verrons par la suite, la morphologie des nanostructures obtenues peut être à l'origine d'un tel comportement.

L'autre point remarquable mis en avant par les Figure 54 et Figure 55 est le fait que les valeurs mesurées sont, dans les deux cas, au dessus de la valeur théorique mesurée. Ce point sera expliqué par la suite lors de l'observation de la morphologie des dépôts par microscopie électronique.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude de la réaction de réduction de l'oxygène.



**Figure 57:** Evolution de la densité de courant massique de réduction de l'oxygène à 0,9V en fonction du chargement pour un dépôt à travers des pores de 50 nm



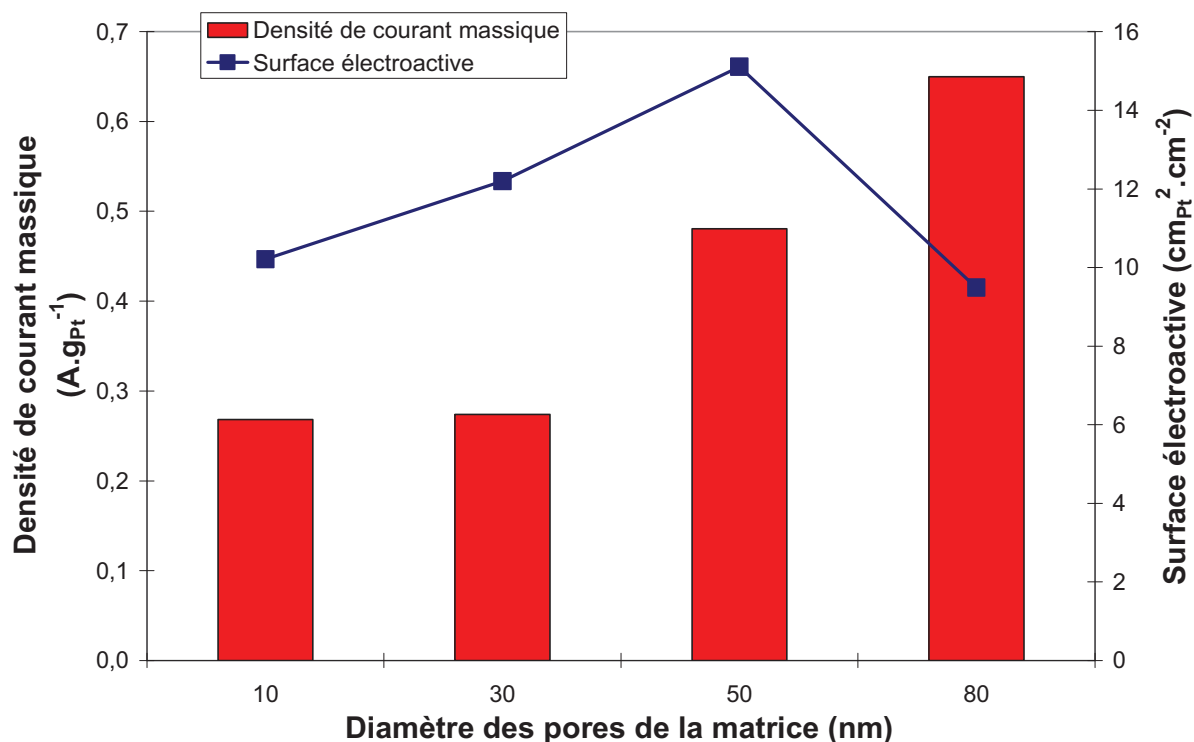
**Figure 58:** Evolution de la densité de courant massique de réduction de l'oxygène à 0,9V en fonction du chargement pour un dépôt à travers des pores de 30 nm

Les Figure 57 et Figure 58 présentent les valeurs de densités de courant massique mesurées ( $\text{A.gPt}^{-1}$ ) à 0,9V *vs.* ERH pour la réduction de l'oxygène sur les échantillons réalisés au travers de matrice de 50 nm et 30 nm respectivement. Cette fois encore, une tendance quasi-linéaire des performances peut être observée. Nous pouvons noter que la diminution du chargement a un effet bénéfique sur l'efficacité massique du platine. Cependant, fait contradictoire par rapport aux observations précédentes sur les surfaces électroactives, les performances avec membrane ne sont pas supérieures à celles avec matrice ; globalement, il n'y a pas de différences entre les deux cas. Ceci peut s'expliquer par le fait que la surface de platine mise en évidence précédemment par la technique  $H_{\text{UPD}}$  ne tient pas compte de l'accès des gaz qui est maintenant nécessaire pour la réduction de l'oxygène. En effet, les mesures de surface électroactive réalisées permettent de déterminer la surface de platine présentant un accès aux électrons et aux protons seulement. Ces faibles résultats soulignent donc un problème de diffusion gazeuse de l'oxygène vers la couche active.

**Conclusion :** Les tendances globales observées sur les deux séries d'échantillon sont donc relativement similaires. L'augmentation de surface électroactive lors du passage de la configuration avec matrice à celle avec membrane démontre correctement le phénomène de libération de surface lors du retrait du polycarbonate. Néanmoins, cette augmentation n'est pas correctement mise à profit, en particulier à cause de l'absence d'une imprégnation d'ionomère sur la couche active avant assemblage, lors du pressage de la membrane.

### 3.1.2. Etude des performances électrocatalytiques en fonction du diamètre pour un chargement fixé

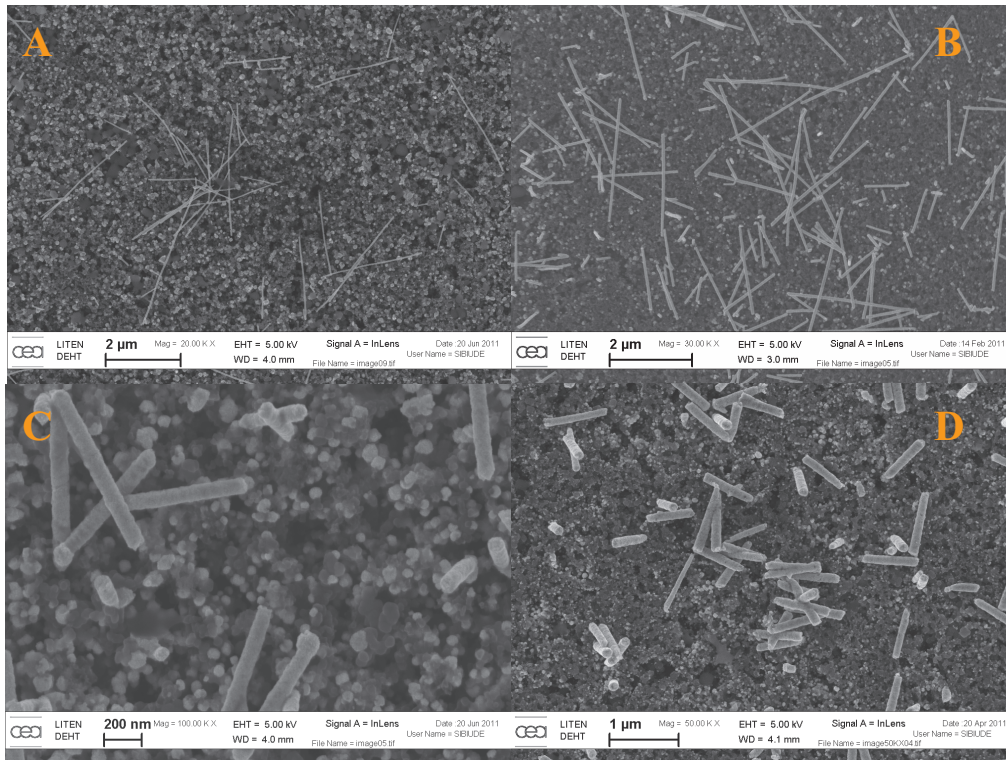
Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution des performances électrochimiques en fonction du diamètre des pores de la matrice pour un chargement fixé. D'après les résultats obtenus sur les deux séries d'échantillons précédentes, il ne semble pas y avoir une très grosse différence en termes de performances. Cette étude sera menée avec un chargement de  $200 \mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ .



**Figure 59:** Evolution de la densité de courant massique en réduction d'oxygène à 0,9 V vs. ERH et de la surface électroactive en demi-pile avec une membrane Nafion en fonction du diamètre de pores de la matrice pour un chargement fixé théorique de  $200 \mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$

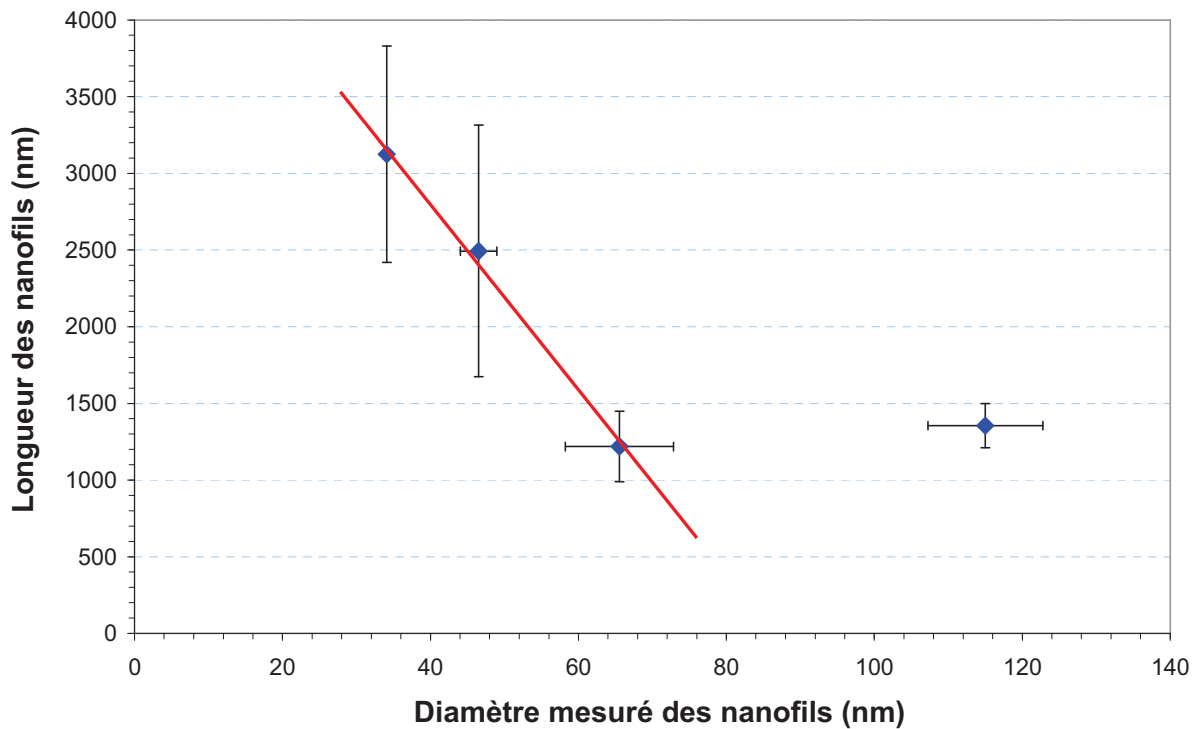
La Figure 59 fait apparaître les résultats obtenus de densité de courant massique et de surface électroactive en fonction du diamètre. Les valeurs de surface électroactive sont relativement similaires quel que soit le diamètre. La densité de courant massique est quant à elle grandement réduite quand le diamètre diminue. Elle semble néanmoins atteindre un palier en présentant des valeurs proches pour les diamètres de 10 et 30 nm.

Nous pensons que le comportement de la densité de courant massique en fonction du diamètre est dû au facteur de forme des nanofils qui limite d'autant plus le contact avec la membrane polymère que le diamètre est faible. Aucune imprégnation d'ionomère n'est réalisée avant le pressage avec la membrane. Cela peut induire un mauvais contact entre le polymère et le platine pour les particules proches du substrat.



**Figure 60:** Images MEB des échantillons réalisés avec un chargement visé de  $200 \mu\text{gPt.cm}^{-2}$  pour des diamètres de pores de 10 nm (A), 30 nm (B), 50 nm (C) et 80 nm (D)

La Figure 60 fournit des observations des structures obtenues à travers les différents diamètres de pores. Des mesures des caractéristiques géométriques des nanofils ont été réalisées dans chacun des cas.



**Figure 61:** Evolution de la longueur mesurée des nanofils en fonction du diamètre réel mesuré pour un chargement de  $200 \mu\text{gPt.cm}^{-2}$

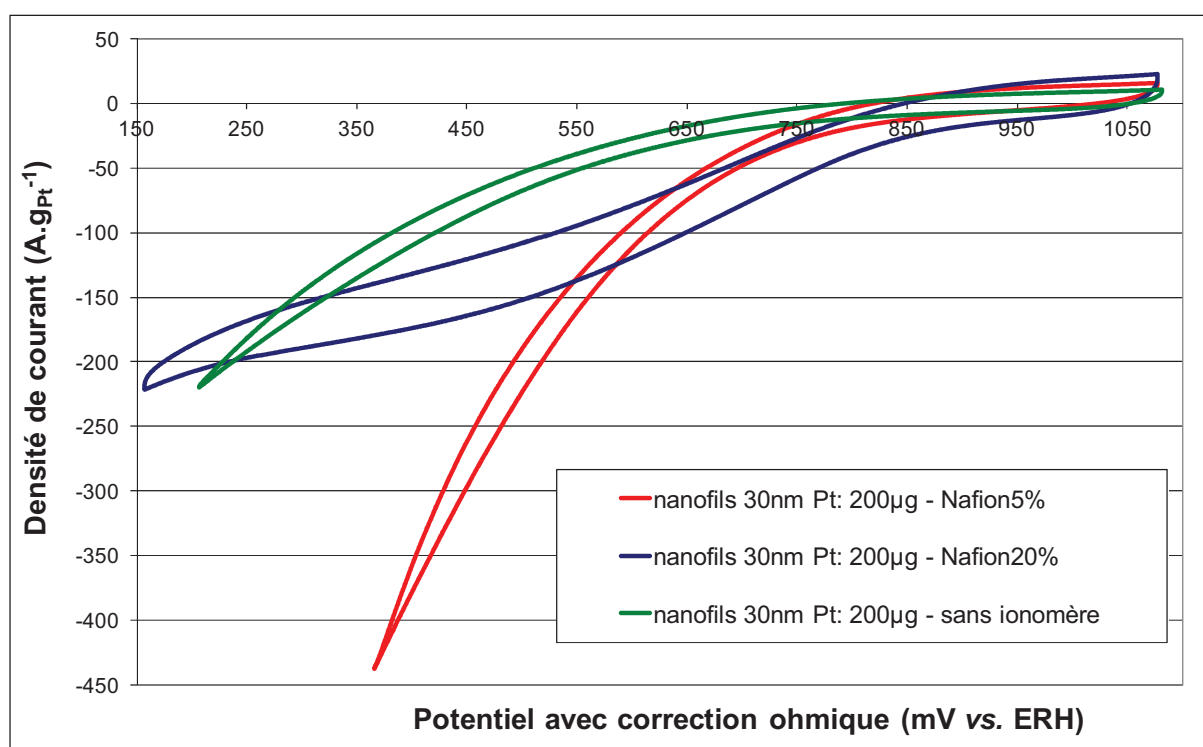


La Figure 61 présente l'évolution de la longueur des nanofils en fonction de leur diamètre réel pour un chargement identique de  $200 \mu\text{gPt.cm}^{-2}$ . Nous pouvons à nouveau remarquer que le diamètre des nanofils est supérieur au diamètre des pores de la matrice. Une évolution linéaire peut être relevée pour les trois diamètres les plus faibles dont les matrices présentent une densité de pores identique. Le dépôt à travers la matrice à pores de 80 nm ne suit pas cette linéarité car sa densité de pores est inférieure ( $4.10^8 \text{ pores.cm}^{-2}$  contre  $6.10^8$  pour les trois autres).

En tenant compte de ces observations, nous pouvons considérer que l'idée d'un mauvais contact entre le catalyseur et le conducteur protonique pourrait permettre d'expliquer les résultats. Pour cela, nous allons rapidement regarder les résultats pouvant être espérés en utilisant une imprégnation avec un ionomère avant pressage avec la membrane.

### 3.1.3. Utilisation d'une imprégnation d'ionomère

L'étude a consisté à ajouter une petite quantité d'ionomère dans la couche active pour des électrodes similaires. Ce travail a été réalisé sur les échantillons réalisés avec des matrices dont les pores étaient de 30 nm de diamètre et un chargement de  $200 \mu\text{gPt.cm}^{-2}$ .



**Figure 62:** Voltampérométrie cyclique sous oxygène dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M avec correction ohmique pour 3 échantillons avec couche active chargée différemment en ionomère

La Figure 62 rassemble les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues avec balayage d'oxygène pour trois échantillons distincts. Le premier a été assemblé tel quel avec une membrane de Nafion 212, le second a été imprégné de 100  $\mu\text{L}$  de suspension de Nafion®



à 5 % en masse et le dernier a subi une imprégnation du même volume de Nafion<sup>®</sup> à 20 % en masse (soit des chargements respectifs en Nafion de 10 et 40 mg.cm<sup>-2</sup>).

L'imprégnation de la couche active avec l'ionomère augmente l'efficacité massique du catalyseur en augmentant la surface de platine en contact avec le conducteur protonique. Cependant, une quantité trop importante de ce polymère dans la couche active fait rapidement apparaître une limitation par diffusion de l'oxygène aux forts courants.

**Tableau 13:** Valeur des tensions en circuit ouvert et des courants à 0,9 V avec correction de l'effet capacitif en fonction du chargement en Nafion<sup>®</sup> dans la couche active

Imprégnation Nafion (mg.cm <sup>-2</sup> )	OCV (mV)	Courant à 0,9V (mA.cm <sup>-2</sup> )
0	974	1,216
10	981	1,282
40	996	2,392

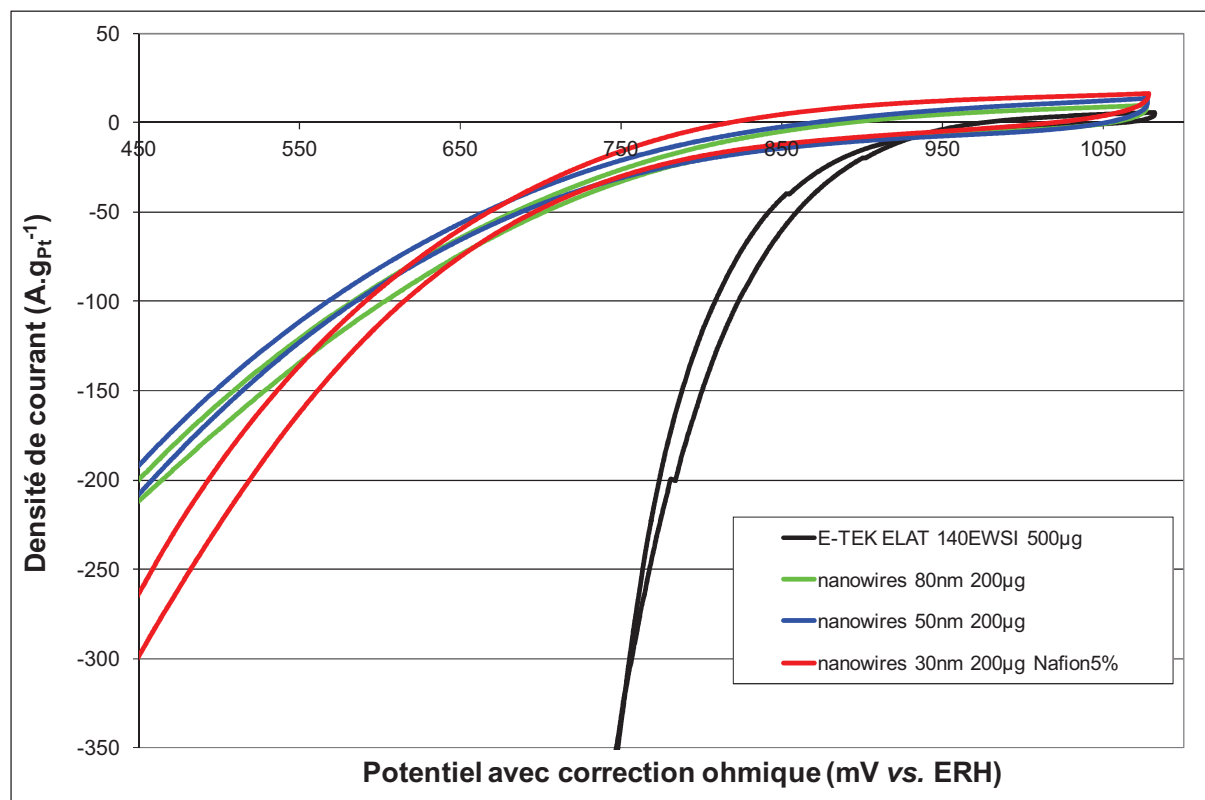
Comme nous pouvons le constater dans le Tableau 13, l'augmentation de la quantité de Nafion<sup>®</sup> dans la couche active fait aussi apparaître une augmentation du potentiel en circuit ouvert (OCV). Ce tableau indique aussi les courants mesurés avec correction de l'effet capacitif à 0,9 V. Nous pouvons en particulier remarquer que le gain en performance est nettement plus important pour le chargement en ionomère le plus élevé. Cependant, ce point positif est nuancé par une limitation importante par la diffusion à fort courant.

Bien que cette étude ait avant tout un but très exploratoire de recherche de voies d'amélioration, elle est loin d'être exhaustive et nous ne pouvons pas conclure sur une quantité exacte d'ionomère à appliquer sur l'électrode avant assemblage. Néanmoins, nous mettons en évidence l'intérêt potentiel de cet élément au cours du procédé de fabrication de l'assemblage.

#### 3.1.4. Comparaison avec un catalyseur commercial

Un échantillon commercial de la compagnie E-TEK (nouvellement BASF) a été utilisé comme référence. Il présente un chargement de 500 µg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup> et une imprégnation d'ionomère sur la couche active (LT 140 EWSI).

Au niveau de nos échantillons, afin d'avoir un œil optimiste sur nos résultats et mettre en avant le potentiel du procédé et de l'architecture, nous présenterons une sélection des échantillons parmi les plus performants. Notamment, nous considérerons des échantillons avec des chargements de 200 µg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup> afin d'avoir des performances relativement intéressantes et comparables à l'échantillon commercial.



**Figure 63:** Voltampérométrie cycle en réduction d'oxygène pour divers échantillons à base de nanofils comparés à des échantillons à base de catalyseur commercial

La Figure 63 montre les cycles voltampérométriques en réduction d'oxygène des différents échantillons. Il est évident que les résultats sont encore largement inférieurs au meilleur catalyseur commercial. Des écarts de performance importants sont visibles dans la zone cinétique entre nos échantillons et l'échantillon commercial. De tels écarts nous amène à réfléchir sur une éventuelle contamination de nos échantillons (présence de  $\text{Cl}^-$  spécifiquement adsorbé sur le platine). Cependant, cette contamination n'a pas pu être clairement mise en évidence au cours de ces travaux.

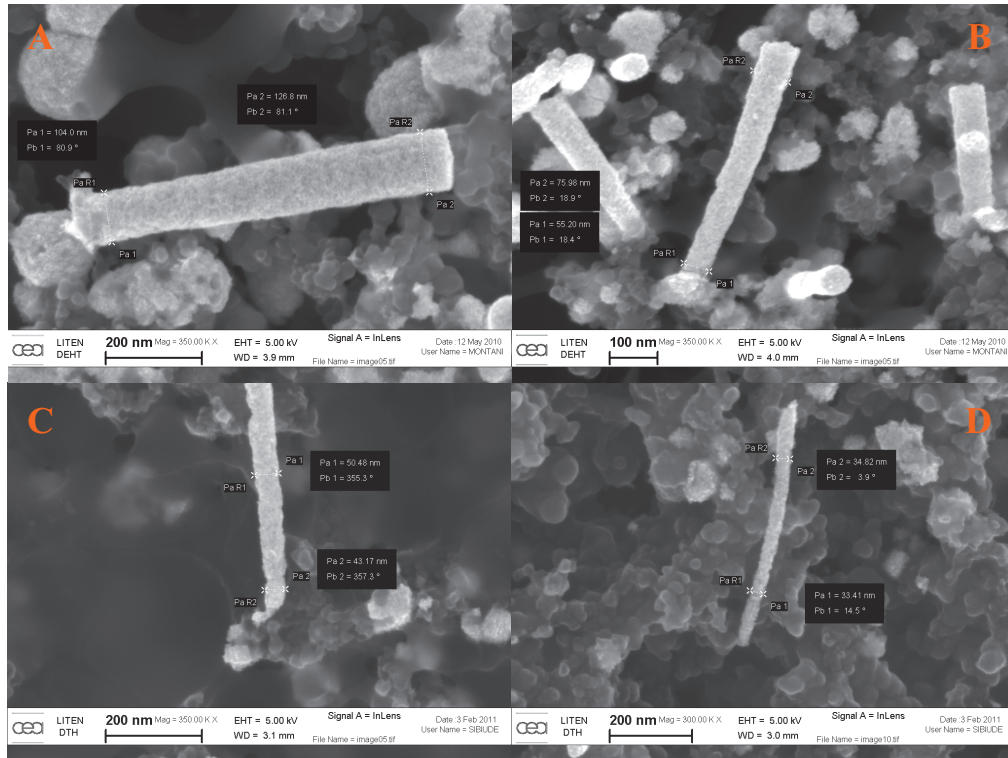
Les échantillons avec des nanofils de 80 et 50 nm de diamètre présentent des performances relativement proches. Les échantillons avec des nanofils de 30 et 10 nm ne sont pas montrés car leurs performances sont nettement en deçà. Cependant, nous pouvons remarquer le potentiel intéressant de l'utilisation d'une imprégnation de Nafion qui avait déjà été remarquée dans la section précédente. Grâce à cette étape facilement intégrable dans le procédé, l'échantillon avec des nanofils de 30 nm présente des performances comparables à ceux avec des nanofils de 50 et 80 nm.

### 3.2. Etudes morphologiques

Dans cette section, nous allons observer divers clichés MEB afin d'essayer de trouver une corrélation entre les résultats observés au niveau des performances électrocatalytiques et la morphologie des dépôts.

### 3.2.1. Etude du profil de nanofils

Suite à l'observation de surfaces électroactives mesurées supérieures aux valeurs théoriques, nous avons décidé de regarder de plus près le profil des nanofils réalisés.



**Figure 64:** Observation MEB d'un dépôt de platine à travers d'une matrice à pores de 80 nm (A) ; 50 nm (B) ; 30 nm (C) et 10 nm (D) avec mesure du diamètre

Les observations MEB présentées sur la Figure 64 permettent d'apprécier le profil de nanofils déposés à travers des matrices de pores de 80, 50, 30 et 10 nm de diamètre. Un profil de type conique est clairement visible sur ces images.

**Tableau 14:** Tableau présentant les valeurs mesurées pour les deux dépôts précédemment présentés avec les écarts relatifs respectifs par rapport au diamètre théorique

Diamètre théorique (nm)	Diamètre mesuré à la base (nm)	Ecart relatif (%)	Diamètre mesuré au-delà de la base (nm)	Ecart relatif (%)
80	104,0	30,0	126,8	58,5
50	55,2	10,4	75,9	51,8
30	43,2	44,0	50,48	68,3
10	33,4	234,0	34,8	248,0

Le Tableau 14 référence les valeurs de diamètre mesurées sur les images MEB de la Figure 64 ainsi que les écarts relatifs par rapport à la valeur théorique. Les écarts relatifs grandissant entre la base des nanofils et la mesure à une hauteur au-delà de la base confirment le profil de type conique de nos objets.

Ces valeurs seront retrouvées de façon reproductible sur l'ensemble des échantillons, pour les différents diamètres. Nous pouvons remarquer que l'écart relatif d'augmentation de diamètre par rapport à la valeur théorique n'est pas constant. Nous pouvons déterminer une valeur d'augmentation de l'ordre d'environ 5 à 45 nm quelque soit le diamètre. De ce fait l'écart relatif est particulièrement important pour le diamètre le plus faible de 10 nm.

L'origine d'un tel profil se comprend en regardant le procédé de fabrication de ce type de matrice en polycarbonate. En effet, il a déjà été démontré que le procédé de « ion track-etch » (qui peut être traduit par « gravure orientée par ions ») ne fournit pas des pores parfaitement cylindriques <sup>[9],[10],[11]</sup>. De plus, E. Ferain et R. Legras <sup>[12]</sup> référencent des valeurs de diamètre en accord avec nos mesures en fonction du diamètre théorique de pore. Néanmoins, ceci est un premier élément pour faire le lien avec certaines mesures électrochimiques effectuées précédemment. Nous avons constaté dans la section 3.1.1 des valeurs de surface électroactive mesurée par  $H_{UPD}$  supérieures aux valeurs théoriques.

**Tableau 15:** Tableau de valeurs de surface électroactive théoriques en fonction de la longueur des nanofils pour une matrice à pores de 50 nm et valeurs ajustées en fonction du diamètre réel

Hauteur des nanofils ( $\mu\text{m}$ )	Surface électroactive théorique pour la matrice à pores de 50 nm ( $\text{cm}_{\text{Pt}}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Surface électroactive réajustée pour un diamètre de pores de 60 nm ( $\text{cm}_{\text{Pt}}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Gain relatif (%)
6	5,67	6,80	20,05
3	2,84	3,41	20,10
2,9	2,74	3,30	20,10
1	0,95	1,15	20,30
0,5	0,48	0,58	20,59
0,25	0,25	0,30	21,14
0,1	0,11	0,13	22,67

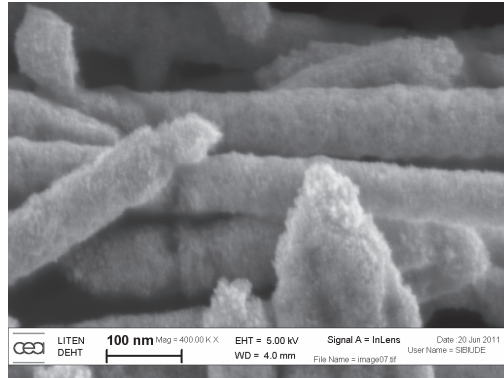
Le Tableau 15 met en évidence le gain relatif de surface électroactive théorique si nous considérons non pas le diamètre théorique de 50 nm mais un diamètre de 60 nm (correspondant à une moyenne entre les observations de E. Ferain et R. Legras <sup>[12]</sup> et nos mesures). Ces résultats font apparaître un gain relatif relativement important malgré une faible variation du diamètre étant donnée la surface développée élevée des nano-objets. Cependant, ce gain n'explique pas l'écart avec les mesures que nous avons données, parfois équivalent à plusieurs fois la théorie.

Il reste donc à considérer deux autres causes pour justifier la globalité de l'écart observé :

- La morphologie des nanofils à une échelle encore plus basse
- Les particules autres que les nanofils du dépôt

Nous allons maintenant regarder au mieux le premier point tandis que le second ne pourra pas être étudié de façon pertinente du fait de la difficulté à quantifier le dépôt surfacique de particules en dehors des pores de la matrice.

Les images MEB donnent déjà un rapide aperçu d'une certaine rugosité de la surface des nanofils.

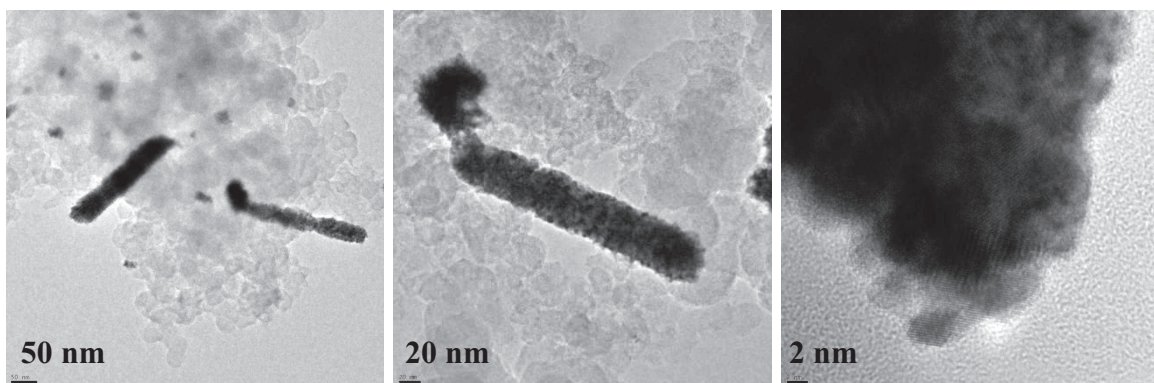


**Figure 65:** Image MEB de nanofils déposés à travers des pores de 50 nm à fort grossissement

La Figure 65 met en évidence la rugosité des nanofils grâce à une image MEB à fort grossissement. Cette rugosité de surface implique une surface développée plus importante par rapport à une surface lisse telle que celle considérée pour la réalisation du calcul des surfaces électroactives théoriques.

### 3.2.2. Etude de la structure cristallographique des nanofils

Nous allons maintenant essayer de comprendre la structure et la matière jusqu'à ses plus petites dimensions pour compléter et éclaircir les résultats précédents. Pour cela, des clichés de microscope à transmission ont été réalisés. Il a fallu observer les nanofils de plus petit diamètre afin de pouvoir réaliser des images correctes. Malgré cela, ces objets sont encore trop épais pour permettre une bonne transmission dans l'épaisseur. Nous pourrions cependant observer la structure cristallographique sur les bords de ces objets.



**Figure 66:** Images MET à différents grossissements d'un nanofil de platine électrodéposé à travers un pore de 10 nm de diamètre

La Figure 66 montre les images MET réalisées à divers grossissements d'un nanofil réalisé avec une matrice dont les pores sont données pour un diamètre de 10 nm. La rugosité que nous avons pu commencer à mettre en évidence est confirmée par ces clichés. Les nanofils sont en fait constitués de cristallites sphériques de 2 à 4 nm de diamètre agglomérés.

Cette morphologie a aussi été référencée par M. Rauber *et al.* <sup>[13]</sup> sur des objets réalisés par électrodéposition à travers un réseau de pores.

Cette rugosité est un deuxième point permettant de justifier les valeurs de surface active mesurées dépassant les valeurs théoriques. Cependant, il est cette fois difficile de quantifier la contribution de la rugosité dans le gain de surface active. Nous pouvons aussi nous demander si cette rugosité n'est pas aussi à l'origine d'une porosité des nanofils. Ce point aura été une source d'interrogation que nous n'aurons pu résoudre faute de moyen technique pour mesurer des porosités à des dimensions aussi petites.



## 4. Mise en place des premiers prototypes de pile incorporant l'électrode nanostructurée développée

Dans cette partie, nous allons présenter quelques résultats obtenus sur des assemblages en pile. Nous pourrions notamment voir que les résultats, de façon cohérente avec ce qui a été précédemment observé en demi-pile, sont en dessous de ceux fournis par des assemblages avec des catalyseurs commerciaux.

Cependant, nous avons néanmoins le plaisir de pouvoir exposer les premières courbes de polarisation obtenues avec nos structures. De plus, tout l'intérêt réside dans la compréhension et l'étude des résultats en pile pour confirmer ou compléter les raisonnements précédents.

### 4.1. Test de transfert du procédé vers les grandes surfaces (25 cm<sup>2</sup> et plus)

L'utilisation du procédé de filtration pour élaborer les substrats ne peut pas être envisagée comme viable pour passer à des surfaces plus élevées et pour la production au niveau industriel. Rappelons que nous sommes limités à des surfaces de 10 cm<sup>2</sup>. La simple idée d'utiliser un système de filtration plus grand est certes évidente mais pas forcément pertinente. En effet, sa mise en place dans le cadre d'une application industrielle est difficilement concevable et l'homogénéité du microporeux déposé deviendrait décevante. Nous avons donc rapidement évalué deux techniques différentes pour appliquer le microporeux à la surface de la matrice.

Ces études ont été menées en utilisant des membranes en polycarbonate de forme rectangulaire (200 x 250 mm) avec des pores de 50 nm de diamètre.

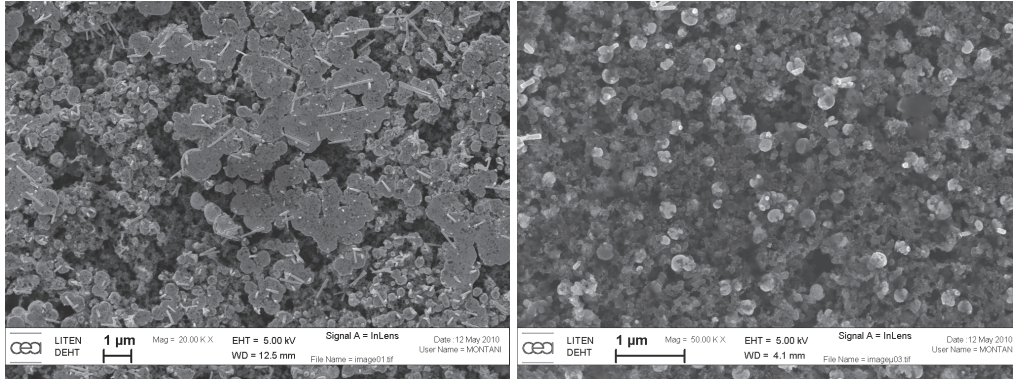
### Evaluation des techniques de pulvérisation et d'enduction

Les deux techniques de dépôt qui ont été évaluées sont la pulvérisation et l'enduction. Ayant été grandement aidé par les techniciens du laboratoire pour réaliser ces dépôts, nous ne discuterons pas de la méthode mais simplement des résultats obtenus.



**Figure 67:** Photographie d'un substrat obtenu par enduction avec pompe à vide

La Figure 67 montre un substrat réalisé par enduction de la suspension microporeuse sur une matrice à pores de 50 nm. L'avantage de la technique réside dans l'utilisation d'une pompe à vide pour maintenir la matrice à plat sur la table à enduction et aider la filtration de la suspension de manière très proche de ce qui est fait par filtration au büchner.



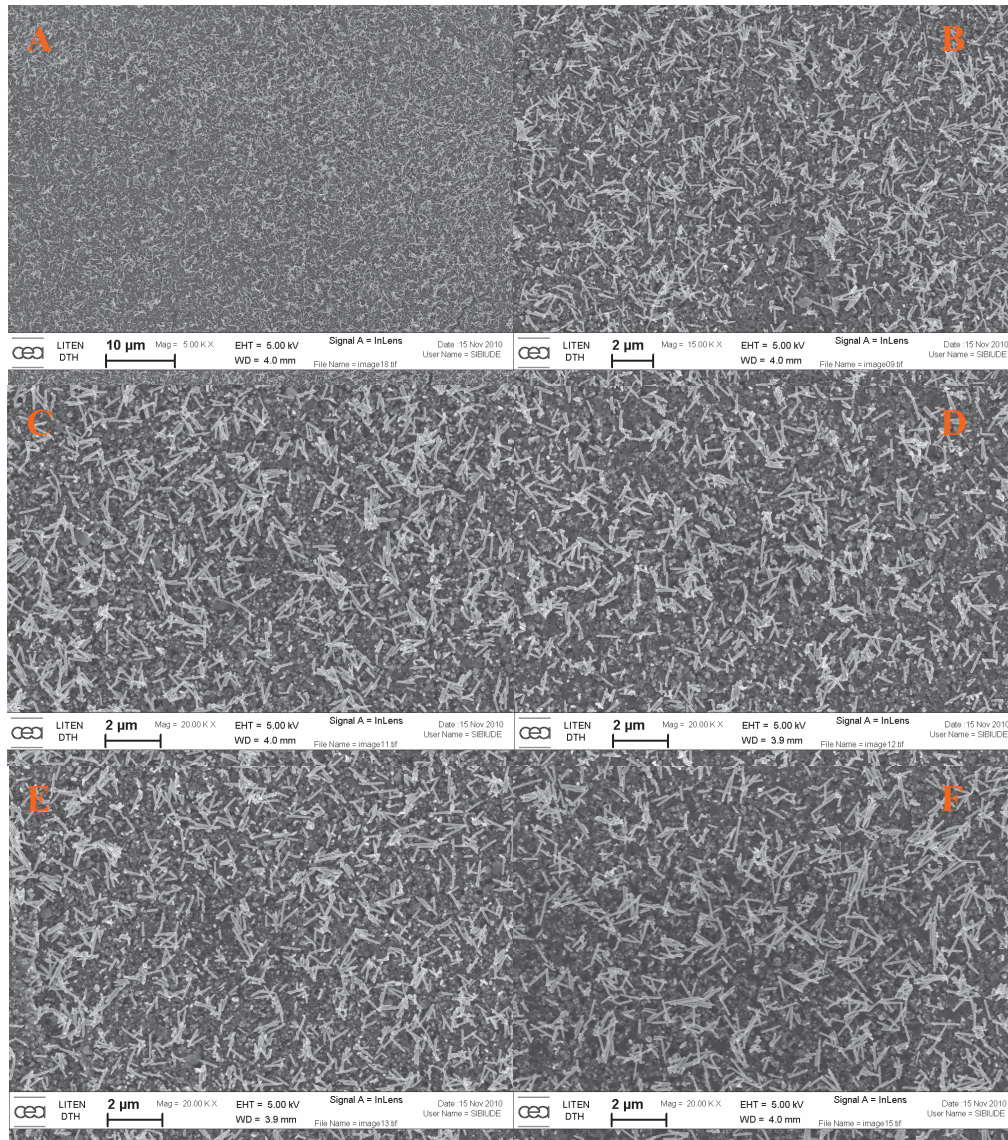
**Figure 68:** Images MEB de dépôt électrochimique de platine sur des substrats préparés par pulvérisation (gauche) et enduction (droite)

La Figure 68 montre deux dépôts réalisés dans les mêmes conditions, l'un sur substrat réalisé par pulvérisation, l'autre par enduction. Le dépôt par pulvérisation fait apparaître de nombreux « îlots » avant le début de croissance de nanofils. Ceci est dû à un piètre état de surface en comparaison de celui obtenu par enduction. Cette différence peut principalement s'expliquer par l'utilisation d'un système d'aspiration lors du dépôt par enduction, permettant de se rapprocher du procédé de filtration mis au point.

#### 4.2. Evaluation de la qualité du dépôt

Cette fois, nous allons regarder l'homogénéité du dépôt obtenu sur un substrat réalisé par filtration, permettant d'obtenir une électrode de 5 cm<sup>2</sup>.





**Figure 69:** Clichés MEB à grossissement 5KX (A) ; 15KX (B) ; et 20KX en différents points (C, D, E, F) de l'électrode de 5 cm<sup>2</sup>

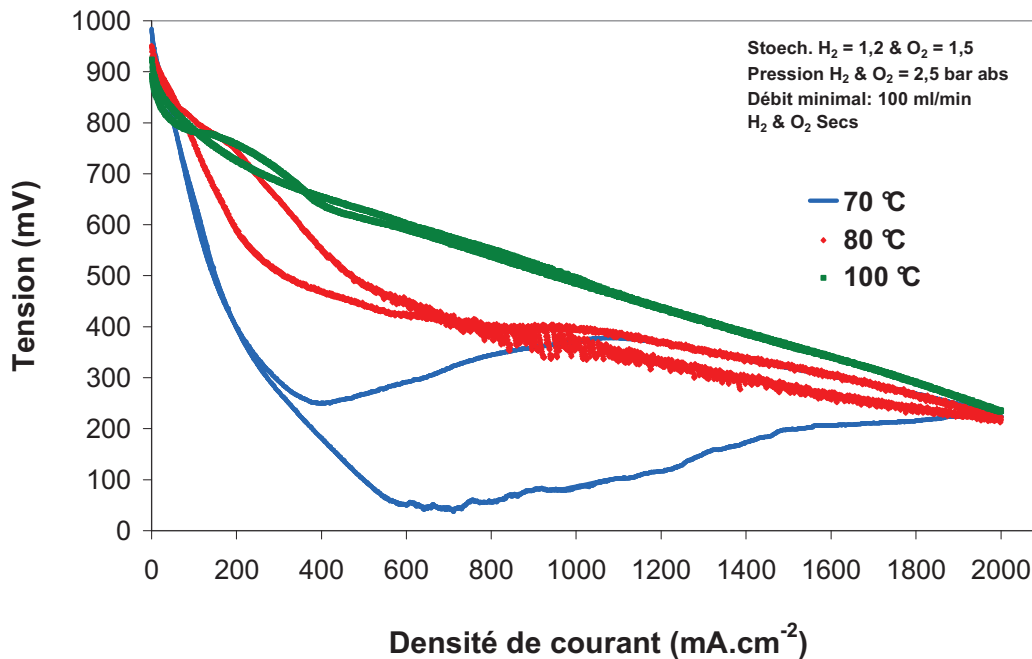
La Figure 69 permet d'apprécier l'homogénéité du dépôt grâce à des observations MEB en différents points de l'échantillon. La densité de nanofils calculée sur ces clichés est en accord avec la densité de pores de la matrice fournie par le constructeur.

### 4.3. Test en pile

Dans l'ensemble de cette section, les assemblages ont été réalisés avec une membrane en Nafion<sup>®</sup> NRE 211 CS et une électrode fabriquée au sein du laboratoire à base de carbone platiné provenant de la société Tanaka (TEC10V50E – Pt 46 %<sub>wt</sub>) en tant qu'anode. Le chargement de cette anode était relativement élevé afin d'être certain qu'elle ne soit pas un élément limitant (entre 200 et 400 μg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup> selon les tests) de notre système.

Le premier test en pile a été mené sur une surface de 25 cm<sup>2</sup>. Le dépôt de catalyseur a été réalisé sur un substrat fabriqué par enduction sur une matrice dont le diamètre des pores

était donné pour 50 nm. Le chargement théorique (limité par la charge de dépôt) en platine à la cathode était de  $250 \mu\text{g.cm}^{-2}$ .



**Figure 70:** Courbes de polarisation à différentes températures de fonctionnement sous oxygène d'un assemblage avec électrode nanostructurée à la cathode

La Figure 70 rassemble des courbes de polarisation obtenues sur cet échantillon à différentes températures. La température de test classiquement utilisée est de 80 °C. Cependant, à cette température, nous avons rapidement identifié des limitations liées à des problèmes de diffusion des gaz réactifs vers les électrodes. En particulier, sur la courbe à 80 °C, nous pouvons remarquer que le profil des performances de la courbe semble s'améliorer à partir de  $800 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Cette intensité correspond, pour un débit minimal de  $100 \text{ mL.min}^{-1}$ , au passage en stœchiométrie. A une température inférieure, cette transition apparaît aussi et se traduit par une augmentation de performance mais la courbe ne présente jamais une allure correcte de courbe de polarisation.

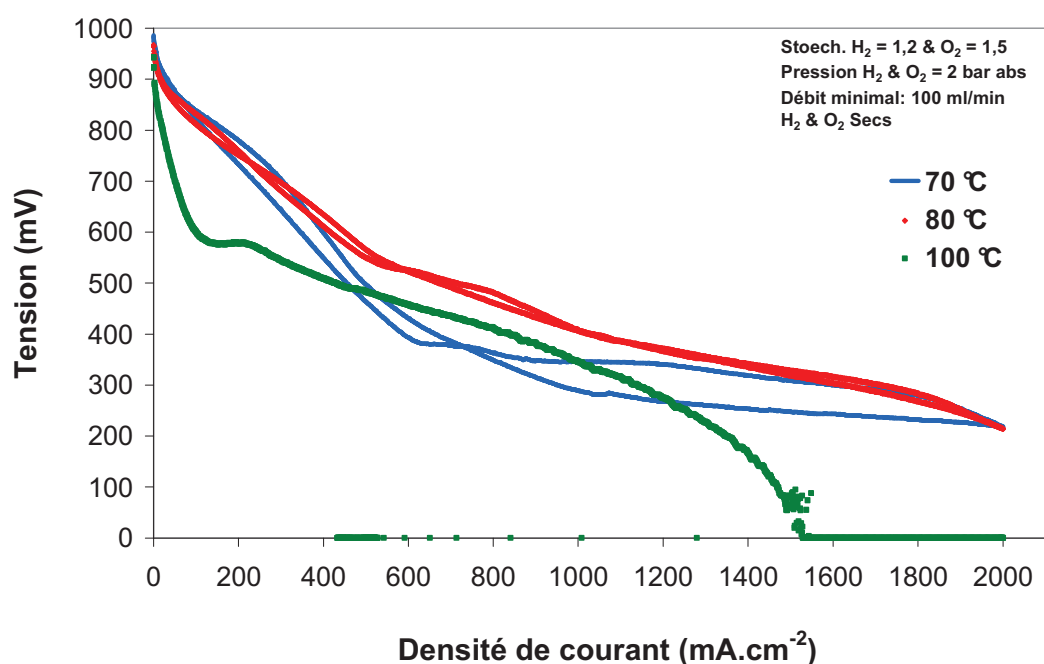
Cette inflexion à  $800 \text{ mA.cm}^{-2}$  correspond au courant auquel le banc de test passe d'un débit constant (en dessous de  $800 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) à un débit proportionnel à la densité de courant. En dessous de  $800 \text{ mA.cm}^{-2}$ , le débit de gaz est donc très supérieur aux besoins de la pile et peut conduire à un assèchement des couches actives et de la membrane. En augmentant la densité de courant au-delà de  $800 \text{ mA.cm}^{-2}$ , la quantité d'eau produite devient plus importante et les performances augmentent. Nous pourrions donc penser à des problèmes d'assèchement. Pourtant, comme indiqué sur la Figure 70, nous travaillons en gaz sec et les quelques essais menés pour tenter d'hydrater les gaz se sont soldés par un effondrement des performances ne permettant pas le tracé de courbe de polarisation. Il semble donc que notre couche active soit à la fois sensible à l'assèchement et au noyage alors que ces phénomènes sont à priori paradoxaux.

Finalement, en tentant de travailler à une température plus élevée de 100 °C, la courbe s'approche plus d'une allure classique.

Le problème de noyage de notre couche active, lors des tentatives d'humidification des gaz, peut être expliqué par une accumulation de cette eau. En effet, le matériau support de notre catalyseur est hydrophobe et aucun matériau pouvant modifier la gestion de l'eau n'est présent dans la couche active. L'eau produite dans la couche active se retrouve donc confinée avec la membrane comme seul matériau présentant une certaine affinité.

Bien que les résultats soient assez éloignés des meilleurs systèmes commerciaux ou développés au laboratoire, l'intérêt premier de ce test était de valider le fonctionnement en pile d'un prototype intégrant notre électrode nanostructurée à la cathode.

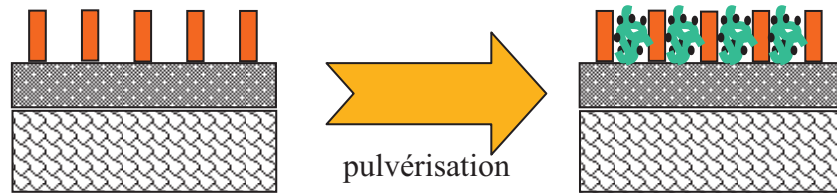
Afin de vérifier nos hypothèses, nous décidons de réaliser le même assemblage en réalisant une pulvérisation d'une suspension de noir de carbone et d'ionomère sur l'électrode nanostructurée à la cathode avant le pressage. Le substrat de dépôt est le même que précédemment.



**Figure 71:** Courbes de polarisation à différentes températures de fonctionnement sous oxygène d'un assemblage avec électrode nanostructurée à la cathode

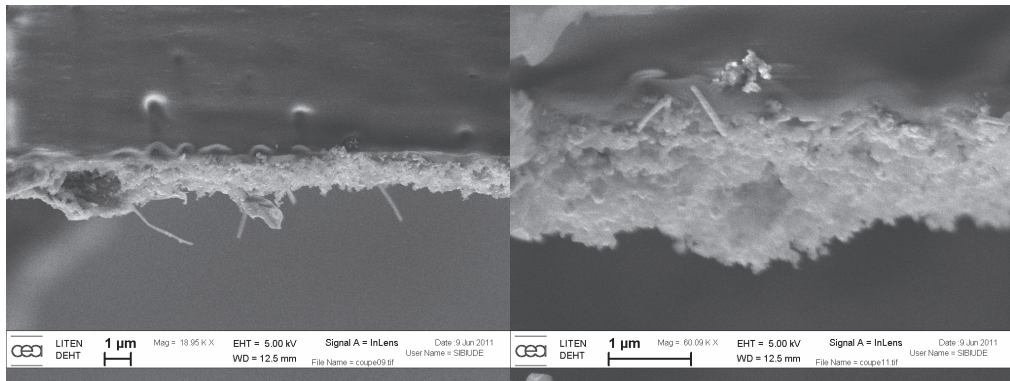
La Figure 71 montre les résultats obtenus avec ce nouvel assemblage. La courbe à 80 °C présente cette fois-ci l'allure la plus correcte et il semble, à la vue de ces résultats, que l'ajout de la pulvérisation sur l'électrode a eu un effet bénéfique sur la gestion de l'eau dans la couche active. Pourtant une augmentation de la température ne permet pas d'améliorer les performances mais tend plutôt à les dégrader fortement.





**Figure 72:** Représentation de l'électrode avant et après application de la pulvérisation d'une encre carbone + Nafion

Le principe de la pulvérisation est expliqué de façon très schématique sur la Figure 72. Nous allons vérifier que cet agencement est réellement obtenu par observation en coupe de l'électrode après assemblage en pile.



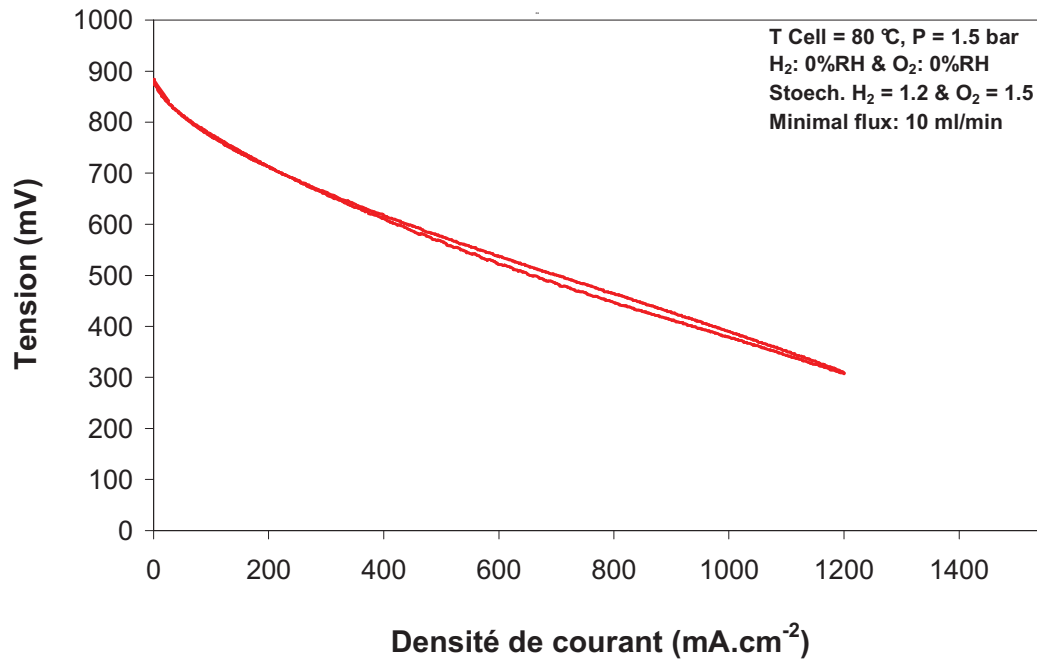
**Figure 73:** Images MEB d'une vue en coupe de la cathode avec pulvérisation de noir de carbone et de Nafion<sup>®</sup> après cryofracture

La Figure 73 offre une vue en coupe de la cathode de l'assemblage précédent. Nous pouvons remarquer quelques nanofils englués dans une couche que nous supposons être celle formée par la suspension de noir de carbone et de Nafion<sup>®</sup>. Bien que nous ne puissions pas mettre en évidence une forêt dense de nanofils, nous avons néanmoins la preuve de la présence des deux éléments importants de notre système : le catalyseur sous forme de nanofils et le microporeux pulvérisé.

Pourtant, l'utilisation de ce matériau a correctement modifié la gestion de l'eau dans le système comme nécessaire mais l'évolution des performances en fonction de la température semble présenter un optimum à 80 °C. De manière générale, il semble qu'une compétitivité paradoxale entre l'assèchement et le noyage affecte les électrodes à base de nanofils. Il devient dès lors relativement difficile de déterminer de façon plus précise les mécanismes de gestion de l'eau dans une telle structure.

Le dernier assemblage que nous allons étudier a été réalisé avec une électrode de 5 cm<sup>2</sup>. Ce choix est justifié par une meilleure maîtrise du procédé d'élaboration du substrat par filtration pour une telle surface d'électrode.

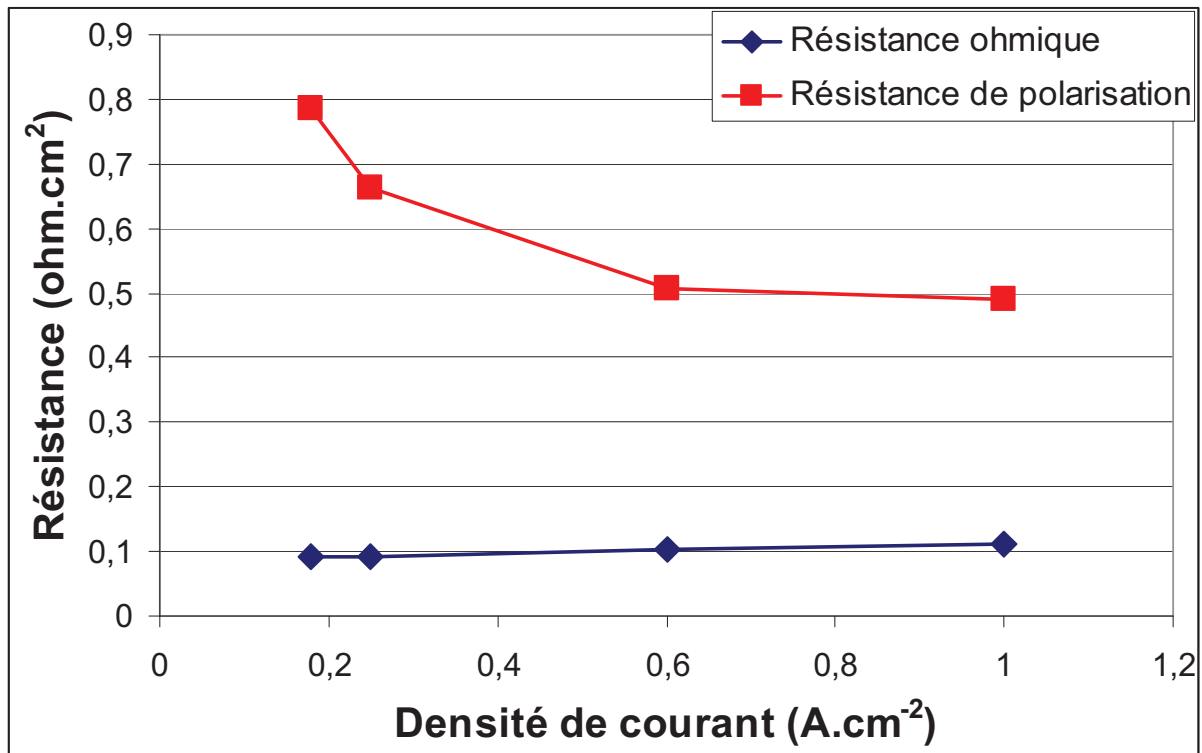
Nous avons également décidé de réduire le chargement en platine. En effet, l'autre solution pour éviter les problèmes de gestion de l'eau dans la couche active, outre celle mis en évidence de pulvériser un microporeux, pourrait être de réduire l'épaisseur de la couche active.



**Figure 74:** Courbe de polarisation à 80 °C sous oxygène d'un assemblage avec électrode nanostructurée à la cathode (150  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ )

La Figure 74 montre une courbe de polarisation sur laquelle nous ne pouvons pas discerner de problème particulier de diffusion. Le comportement est cette fois correct et permet notamment de travailler à 80 °C avec une pression de 1,5 bar. Pourtant les performances sont plus basses que sur les précédents échantillons et le passage sous air sera impossible et conduit inévitablement à un effondrement de la tension.

La pente relativement important de la partie linéaire, correspondant à la chute ohmique, laisse penser que la résistance ohmique du système est assez élevée.



**Figure 75:** Courbes de la résistance ohmique et de la résistance de polarisation en fonction de la densité de courant

La Figure 75 présente les valeurs de résistance ohmique et de résistance de polarisation à différentes densités de courant de l'assemblage précédent. La résistance ohmique reste stable aux différents courants et est de l'ordre de  $100 \text{ mOhm.cm}^2$ , ce qui constitue une valeur parfaitement raisonnable. La résistance de polarisation évolue jusqu'à  $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$  puis est stable à des courants supérieurs. Il ne semble donc pas y avoir de problèmes importants liés à la résistance de l'assemblage qui puissent expliquer l'allure de la courbe de polarisation.

Une compétition paradoxale entre assèchement et noyage semble la cause la plus probable pour expliquer ces allures de courbe de polarisation.

### Conclusion :

Les performances électrocatalytiques exposées au cours de ce chapitre sont décevantes par rapport à nos espérances. Néanmoins, ces résultats sont les premiers obtenus avec une telle architecture d'électrode. Les solutions apportées par le procédé pour mettre une structure aussi complexe sont particulièrement appréciables. Nous allons maintenant nous intéresser aux différentes voies d'amélioration auxquelles nous avons réfléchi pour continuer de souligner le potentiel de cette architecture d'électrode.

## Bibliographie

- 1 <http://www.carbonelorraine.com.ar/pdfs/papiex.pdf>
- 2 [http://www.freudenbergfcct.com/GDL%20Technical%20Data%20and%20Recommendation\\_engl\\_2010.pdf](http://www.freudenbergfcct.com/GDL%20Technical%20Data%20and%20Recommendation_engl_2010.pdf)
- 3 [http://www.servovision.com/fuel\\_cell\\_components/gdl\\_24\\_25.pdf](http://www.servovision.com/fuel_cell_components/gdl_24_25.pdf)
- 4 Allen J. Bard, Roger Parsons and Joseph Jordan. *Standard potentials in aqueous solutions*. Marcel Dekker Inc.: New York, 1985.
- 5 Guojin Lu and Giovanni Zangari. Electrodeposition of Platinum on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Part I: Electrochemical Characterization. *J. Phys. Chem. B* 109 (16):7998-8007, 2005.
- 6 Sébastien Adora, Jean Paul Simon, Yvonne Soldo-Olivier, René Faure, Robert Durand, and Eric Chaînet. Electrocrystallization of platinum nanoparticles supported on carbon analyzed with standard and anomalous X-ray diffraction. *J. Crystal Growth*. 275 (1-2):2207-2210, 2005.
- 7 Gu Gon Park, Young Jun Sohn, Tae Hyun Yang, Young Gi Yoon, Won Yong Lee, and Chang Soo Kim. Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *J. Power Sources* 131 (1-2):182-187, 2004.
- 8 Y. W. Chen-Yang, T. F. Hung, J. Huang, and F. L. Yang. Novel single-layer gas diffusion layer based on PTFE/carbon black composite for proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources* 173 (1):183-188, 2007.
- 9 Mubarak Ali. Functionalization and Application of Ion Track-Etched Nanochannels in Polymer Membranes. [http://www.gsi.de/forschung/mf/2009\\_Ali\\_Dissertation.pdf](http://www.gsi.de/forschung/mf/2009_Ali_Dissertation.pdf), 2009.
- 10 Birgitta Schiedt. Characterization and Application of ion track-etched nanopores. [http://www.gsi.de/forschung/mf/Diss\\_BSchiedt\\_07.pdf](http://www.gsi.de/forschung/mf/Diss_BSchiedt_07.pdf), 2007.
- 11 P. Yu Apel, I. V. Blonskaya, S. N. Dmitriev, O. L. Orelovitch, and B. Sartowska. Structure of polycarbonate track-etch membranes: Origin of the "paradoxical" pore shape. *J. Membrane Science* 282 (1-2):393-400, 2006.
- 12 E. Ferain and R. Legras. Track-etch templates designed for micro- and nanofabrication. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 208:115-122, 2003.
- 13 Markus Rauber, Ina Alber, Sven Müller, Reinhard Neumann, Oliver Picht, Christina Roth, Alexander Schoßkel, Maria Eugenia Toimil-Molares, and Wolfgang Ensinger. Highly-Ordered Supportless Three-Dimensional Nanowire Networks with Tunable Complexity and Interwire Connectivity for Device Integration. *Nano Letters* 11 (6):2304-2310, 2011.





# Chapitre 5 : Voies d'amélioration et perspectives

## SOMMAIRE

<b>1. Voie d'amélioration : remplacement du platine.....</b>	<b>131</b>
<b>1.1. Dépôts multimétalliques .....</b>	<b>131</b>
1.1.1. Dépôts successifs Palladium – Platine .....	131
1.1.2. Co-dépôt Platine et Cuivre .....	137
<b>1.2. Un polymère conducteur : l'aniline .....</b>	<b>139</b>
1.2.1. La polyaniline pure .....	139
1.2.2. Dépôt polyaniline et platine .....	142
<b>2. Perspectives.....</b>	<b>146</b>
2.1. Amélioration du substrat.....	146
2.2. Amélioration du dépôt électrochimique.....	147
2.3. Caractérisation du catalyseur .....	147
2.4. Amélioration de l'assemblage .....	148
<b>3. Discussion sur les potentialités du procédé et transfert technologique .....</b>	<b>149</b>
3.1. Discussion sur les potentialités du procédé .....	149
3.2. Transfert technologique.....	150
<b>Bibliographie.....</b>	<b>152</b>

Une autre partie du travail déjà très exploratoire mené avec le platine au cours de ces trois années a consisté à essayer d'approfondir et de conduire plus loin cette équipée dans la mise en place d'une approche nouvelle de synthèse de catalyseurs. Nous avons donc cherché à pousser au maximum le côté novateur du projet.

En particulier, nous avons testé différentes idées d'augmentation des performances des PEMFC en diminuant la quantité de platine. Nous ferons un petit tour d'horizon des différents matériaux déposés. Ensuite, nous essayerons d'extrapoler notre approche pour voir ces capacités pour le transfert technologique vers d'autres applications.

Nous terminerons par un bilan de ces travaux pour évoquer les perspectives envisageables pour poursuivre ce travail.

## **1. Voie d'amélioration : remplacement du platine**

Cet axe d'amélioration reste le plus exploré pour rendre la technologie PEMFC économiquement viable par l'optimisation des catalyseurs. Il représente de ce fait un sujet d'étude incontournable et une extension logique à notre approche de mise en forme de catalyseur. Malheureusement, pour des questions de temps, il ne constituera qu'un préliminaire pour, encore une fois, montrer les capacités du procédé. De ce fait, nous ne ferons pas une analyse poussée des performances électrocatalytiques des échantillons obtenus.

### **1.1. Dépôts multimétalliques**

La première solution, la plus aisée, du fait de la méthode d'électrodéposition, consiste à remplacer une partie du platine par un autre métal de transition (noble ou non). L'utilisation de métaux nobles présente un intérêt économique limité du fait de leur coût souvent comparable à celui du platine. Cependant, ils présentent l'intérêt, du fait de leur proximité dans le tableau périodique, d'avoir des propriétés physico-chimiques proches. Ils constituent donc des matériaux d'étude relativement commodes.

#### **1.1.1. Dépôts successifs Palladium – Platine**

L'idée de base de ces essais est de remplacer une partie du platine par un autre matériau. Certes, l'allégation pourra être avancée que ce matériau est presque aussi coûteux (26 €.g<sup>-1</sup> au 15/07/2011) que celui que nous cherchons à remplacer. Cependant, il présente l'avantage certain d'être relativement proche de ce dernier. L'utilisation de ce matériau est donc une solution relativement simple pour mettre en évidence la faisabilité d'une électrodéposition successive dans le cadre de notre procédé.

Pour mettre en évidence l'intérêt de la méthode pour augmenter l'efficacité du platine, nous avons décidé de réaliser un dépôt avec une quantité de platine très faible. Les

chargements de palladium et de platine visés ont été respectivement de  $45 \mu\text{g}_{\text{Pd}}.\text{cm}^{-2}$  et de  $25 \mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ .

Le couple redox  $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$  présente un potentiel standard un peu plus élevé que celui du  $\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+}$  mais leur proximité dans le tableau périodique laisse penser que leur comportement est relativement proche dans un système électrochimique. Le mécanisme de réduction de l'hexachloropalladate est décrit par les réactions de réduction suivante <sup>[1]</sup>:



**Et/ou**

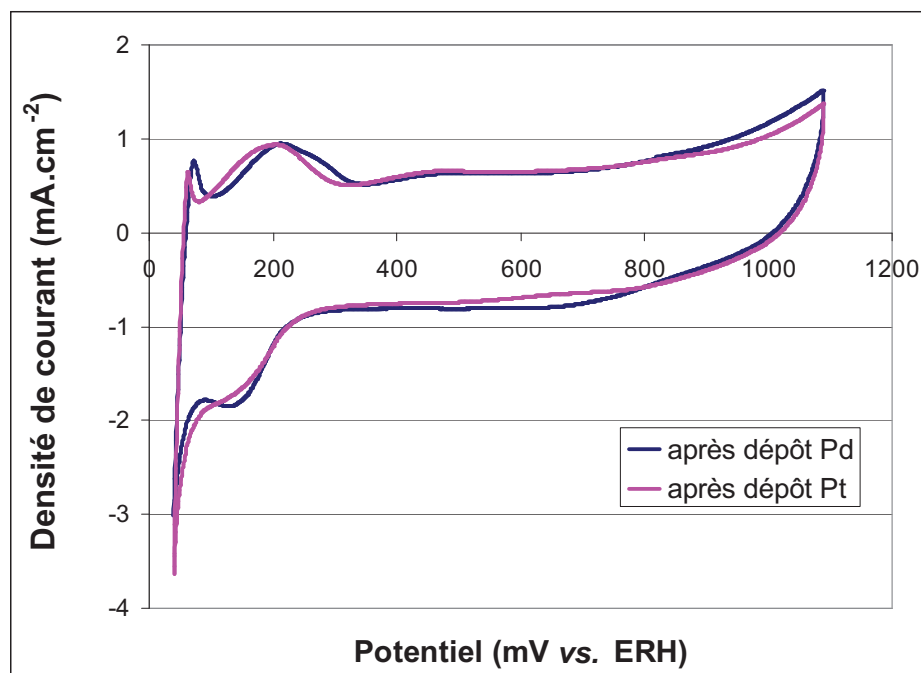


Nous décidons alors d'utiliser le même procédé de dépôt électrochimique potentiostatique à 200 mV vs. ERH avec un contrôle de charge.

De rapides tests avec le palladium pur ont permis de vérifier que le dépôt de ce matériau est tout à fait comparable à celui du platine. Nous passerons directement à l'étude de dépôts multimétalliques.

Les conditions de dépôt sont les suivantes :

- Dépôt potentiostatique 200 mV vs. ERH pour une charge de 75 mC dans  $\text{K}_2\text{PdCl}_6$  à une concentration de 10 mM dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.
- Puis dépôt potentiostatique 200 mV vs. ERH pour une charge de 25 mC dans  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  à une concentration de 5 mM dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M.



**Figure 76:** Voltampérométrie cyclique sous azote dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  après dépôt de palladium puis après dépôt de platine sur le palladium

La modification de la signature électrochimique du palladium par le platine, mise en évidence sur la Figure 76, atteste du dépôt correct de ce matériau. Certes les différences entre les deux cycles voltampérométriques sont faibles, mais cela est justifié par le très faible chargement de platine visé de  $25 \mu\text{g}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ . Le pic à 50 mV, assimilé à l'absorption de l'hydrogène dans le palladium suite à l'adsorption, se voit notamment réduit <sup>[2],[3]</sup>. Le platine recouvrant le palladium vient limiter l'absorption de l'hydrogène dans le palladium et favorise l'adsorption <sup>[4]</sup>. Nous pouvons expliquer ce phénomène en émettant l'hypothèse d'une modification de l'isotherme de Langmuir d'adsorption de l'hydrogène sur le palladium par le platine.

$$\theta = \frac{\alpha P}{1 + \alpha P} \quad \text{Équation 16: Equation de l'isotherme de Langmuir}$$

Où :

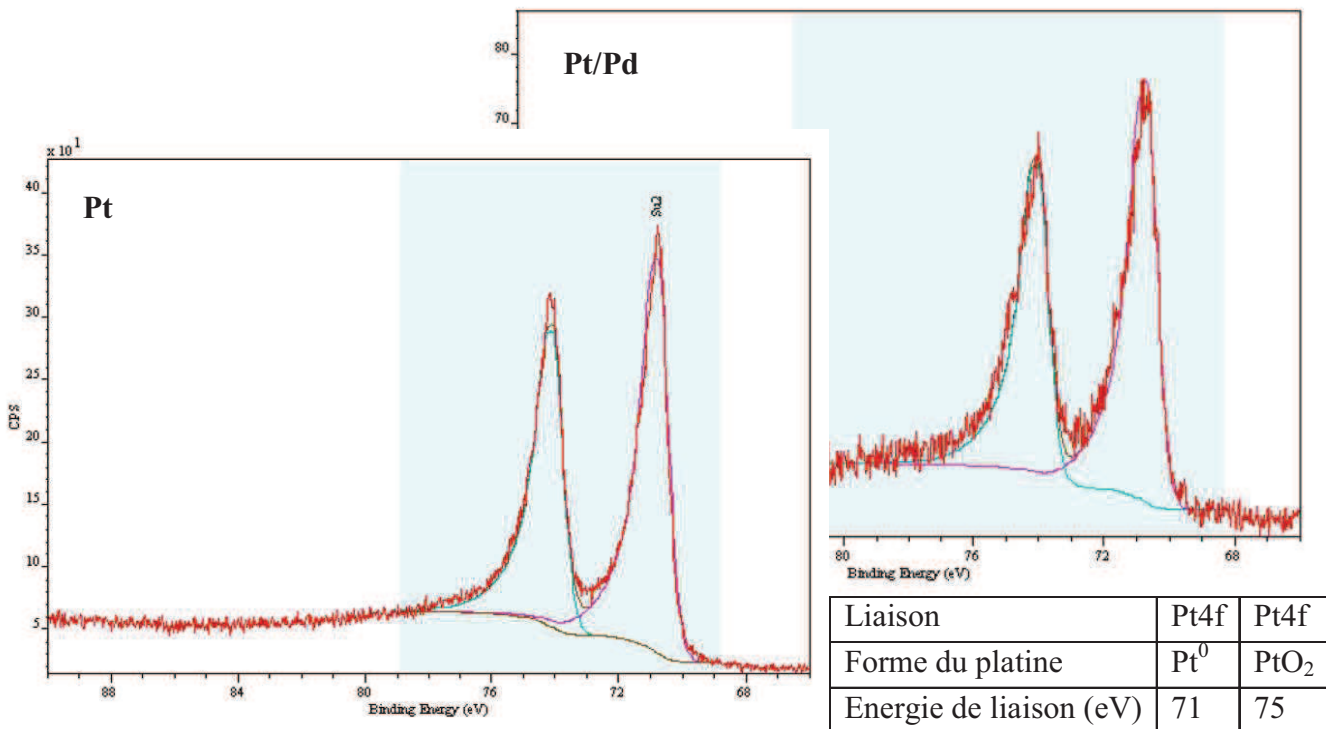
$\theta$  : recouvrement

$\alpha$  : constante

$P$  : pression du gaz ou concentration

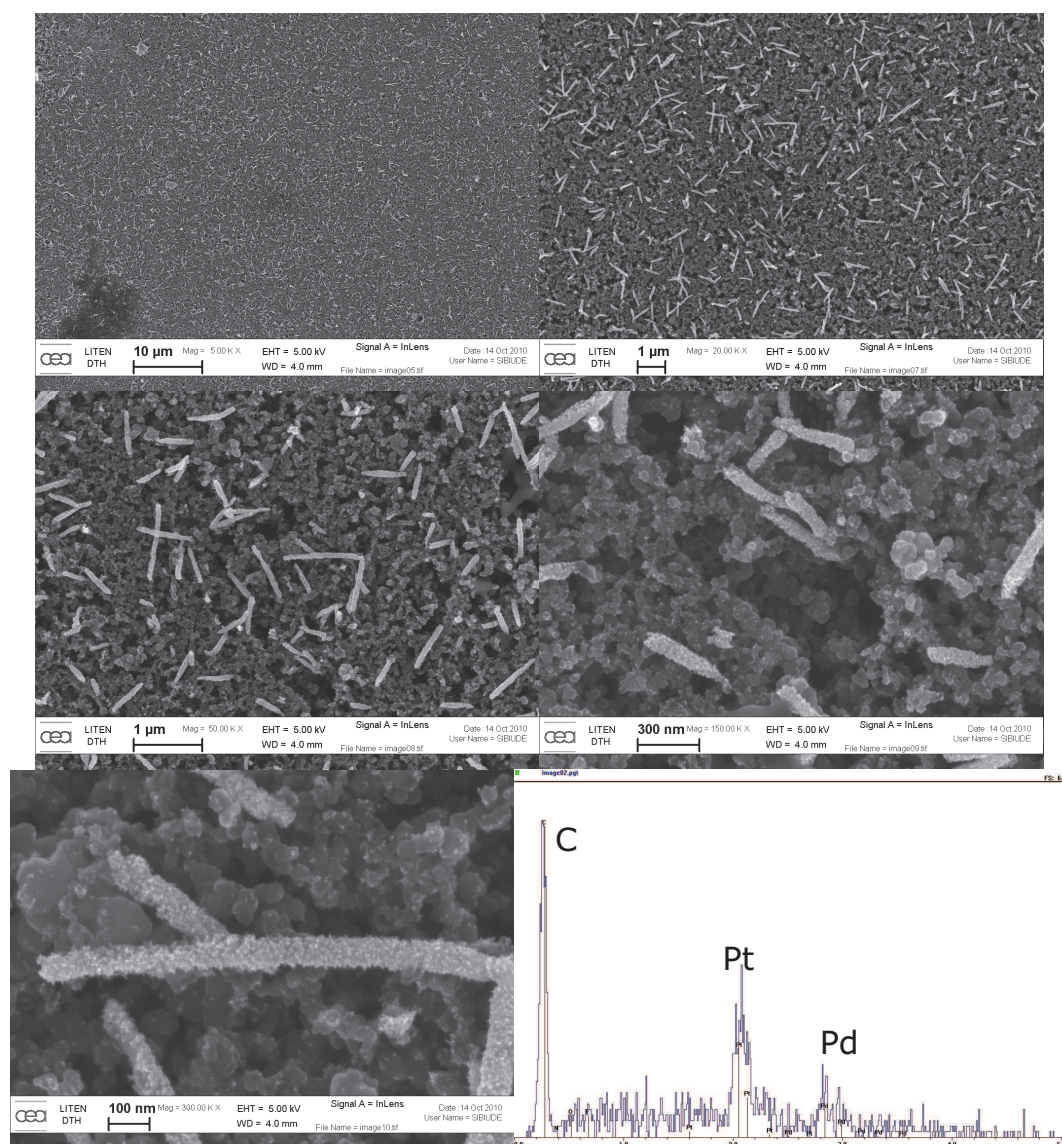
L'Équation 16 donne l'isotherme de Langmuir décrivant l'adsorption de molécules sur une surface solide. La constante  $\alpha$  hydrogène/palladium se verrait possiblement changée par modification de l'énergie de liaison du fait du recouvrement du palladium par le platine.

Pour autant, cela ne signifie pas que nous sommes en présence d'un alliage Pt-Pd comme le prouvent les observations XPS de la Figure 78.



**Figure 77:** Observations XPS d'un échantillon de platine pur et d'un échantillon platine sur palladium et données sur les énergies de liaison observées <sup>[5]</sup>

La Figure 78 met en évidence la présence de platine métallique dans le cas du platine pur comme dans le cas du platine déposé sur palladium. Aucun déplacement significatif des pics n'est observable. Nous pouvons donc en conclure que nous avons une structure bi-métallique de palladium recouvert de platine sans alliage ni liaisons préférentielles Pt-Pd. Nous pouvons aussi noter la présence d'oxyde de platine. Bien que ce dernier tendrait à diminuer les performances électrocatalytiques du platine, nous manquons de résultats pour pouvoir généraliser à l'ensemble de nos échantillons et ainsi justifier les performances obtenues.



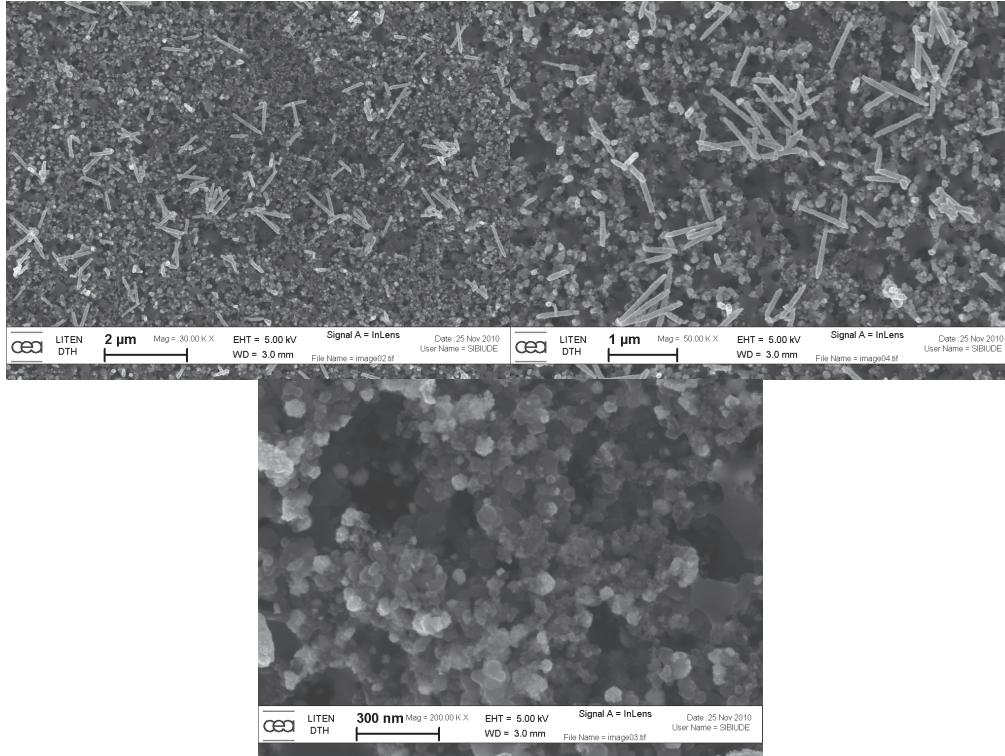
**Figure 78:** Images MEB à différents grossissements d'un dépôt successif de palladium et de platine à travers des pores de 50 nm et spectre d'analyse EDX correspondant

La Figure 78 présente le résultat du dépôt de palladium puis de platine réalisé à travers une matrice à pores de 50 nm. Le résultat d'analyse EDX atteste notamment de la présence de ces deux éléments. L'autre point remarquable est la présence de particules de très faible taille entre les nanofils. Les tailles caractéristiques sont nettement inférieures à celles notées suite

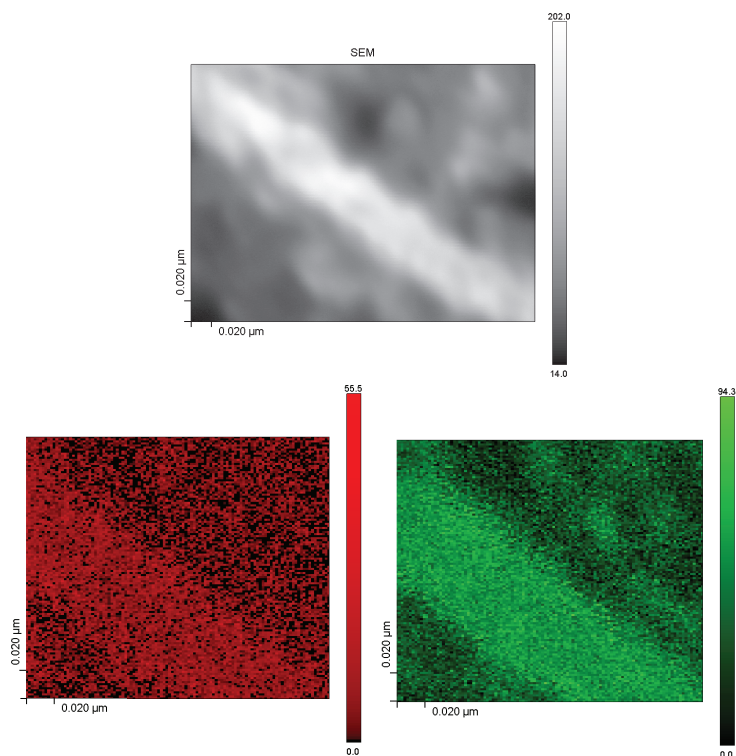


au dépôt de platine pur. En outre, il semble aussi que la rugosité des nanofils soit encore supérieure à celle du platine pur.

A titre de comparaison, la Figure 79 présente les images d'un dépôt de platine pur. Nous pouvons y apprécier la densité et le diamètre supérieurs des particules à l'interface.

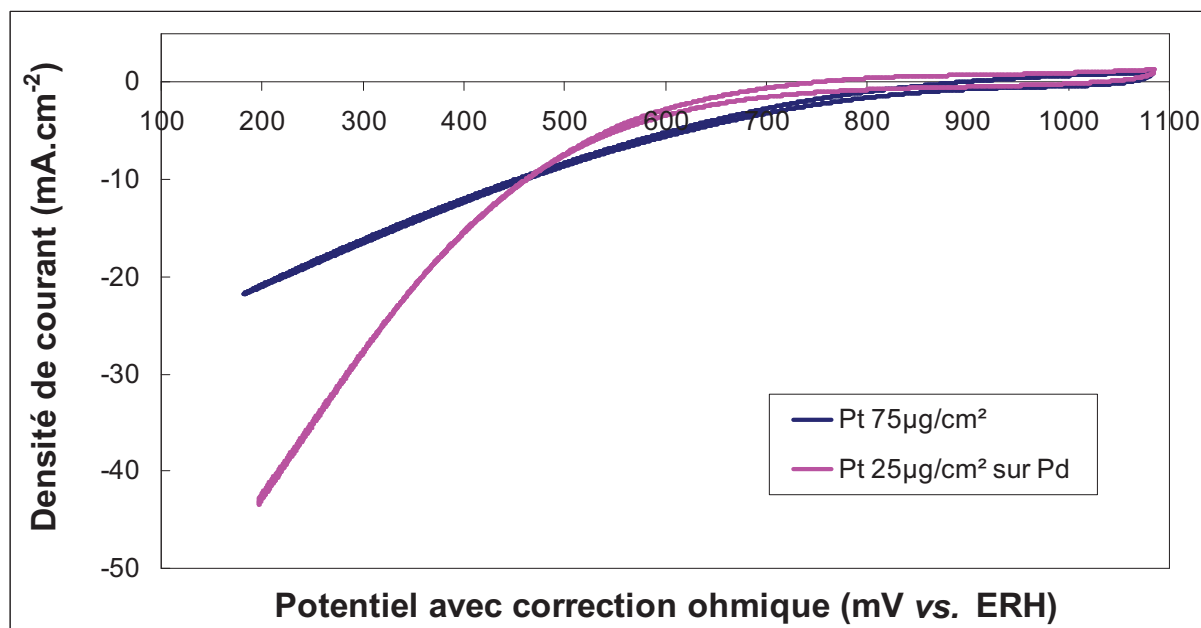


**Figure 79:** Dépôt de platine pur à travers une matrice à pores de 50 nm pour un chargement de  $75 \mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$



**Figure 80:** Image MEB (haut) et analyse par sonde nano-Auger (bas) révélant la localisation correcte du platine (rouge) et du palladium (vert) sur un nanofil

La Figure 80 présente les résultats d'une analyse de l'échantillon. Sur ces images réalisées en balayage, est représentée la cartographie chimique d'un détail de nanofil avec la distribution du platine (rouge) et celle du palladium (vert). Nous pouvons noter que la quantité de palladium semble être plus importante que la quantité de platine. Ceci est en accord avec l'objectif visé : le palladium agit comme support du platine.



**Figure 81:** Comparaison de voltampérométries cycliques en réduction d'oxygène dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M à 20 mV.s<sup>-1</sup> d'un échantillon de platine pur et d'un échantillon de platine sur palladium



Lorsque ces échantillons sont assemblés en demi-pile avec une membrane de Nafion<sup>®</sup>, les performances électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène, présentées sur la Figure 81, montrent des performances intéressantes de l'échantillon bimétallique.

**Tableau 16:** Performances vis-à-vis de la réaction de réduction d'oxygène pour les deux échantillons comparés dans cette section

	Chargement théorique en platine ( $\mu\text{g}_{\text{Pt}}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	OCV (mV)	Courant massique de réduction d'oxygène à 0,9 V ( $\text{A}\cdot\text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ )
Pt pur	75	1000	2,93
Pt sur Pd	25	910	2,01

Le Tableau 16 fournit un récapitulatif des performances de la réaction de réduction d'oxygène. Il peut être remarqué que malgré une surtension d'activation de la réaction à potentiel plus important, l'efficacité massique du platine reste relativement importante à 0,9 V. En particulier, cette efficacité est même supérieure au platine pur à faible potentiel.

Il faut tout de même noter que le palladium présente lui aussi une activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxygène que nous ne pouvons pas facilement évaluer afin de déterminer les contributions de chaque matériau.

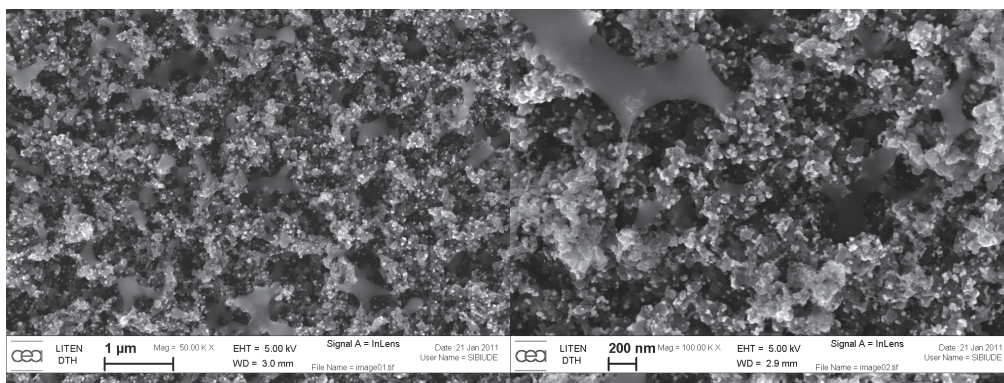
### 1.1.2. Co-dépôt Platine et Cuivre

Le cuivre est, au même titre que le cobalt, communément utilisé allié au platine pour obtenir des catalyseurs présentant des activités catalytiques exacerbées <sup>[5],[7],[8],[9]</sup>. Ces matériaux ont cependant la particularité de s'oxyder facilement en milieu acide et donc en fonctionnement en pile <sup>[10]</sup>. Mais, en s'oxydant, ils peuvent créer une certaine porosité à la surface des nanostructures et libérer des surfaces de platine adjacentes <sup>[11]</sup>. Des structures de type cœur-coquille ont ainsi été mises au point <sup>[12],[13]</sup>.

Le choix du cuivre plutôt que du cobalt a été fait de façon arbitraire.

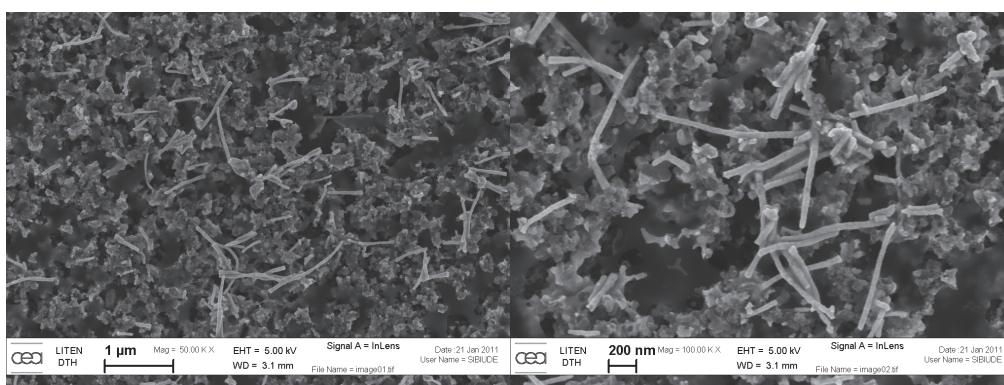
Les dépôts ont été réalisés dans les conditions expérimentales suivantes :

- Electrolyte :  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  9 mM +  $\text{CuSO}_4$  22 mM +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M
- Dépôt potentiostatique à 200 mV vs. ERH pour une charge de dépôt de 200 mC ou 500 mC



**Figure 82:** Clichés MEB de co-dépôt Pt-Cu pour une charge de 200 mC

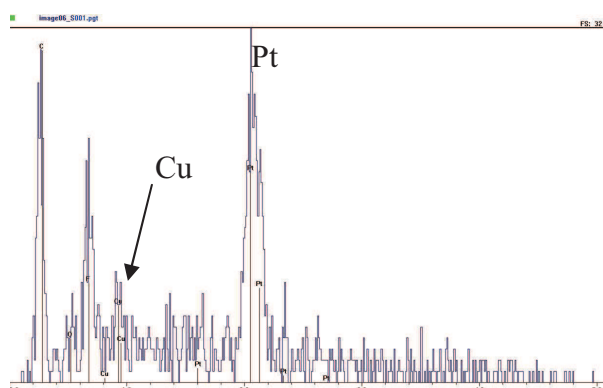
La Figure 82 présente deux photographies au microscope électronique à balayage de la surface du dépôt simultané platine-cuivre. Nous constatons uniquement la présence de particules métalliques sous forme de particules sphériques. Il semble donc que la charge impliquée ne soit pas suffisante pour que la croissance dans les pores de la matrice débute. Ceci peut être compris en comparant la masse volumique du platine ( $21400 \text{ kg.m}^{-3}$ ) à celle du cuivre ( $8960 \text{ kg.m}^{-3}$ ) ; une partie du platine étant remplacé par du cuivre, le matériau final obtenu sera moins volumineux pour une même charge.



**Figure 83:** Clichés MEB de co-dépôt Pt-Cu pour une charge de 500 mC

Le co-dépôt Pt-Cu dévoilé sur la Figure 83 fait cette fois apparaître les nanofils espérés. Pour les obtenir, il a fallu augmenter la charge de dépôt à 500 mC. Le souci majeur de cette approche est de ne pas pouvoir maîtriser la quantité de platine déposée. En effet, une partie de la charge de réaction fixée est impliquée dans la réduction du cuivre selon la réaction suivante <sup>[1]</sup>:





**Figure 84:** Spectre EDX d'un co-dépôt cuivre et platine

La Figure 84 montre le profil de l'analyse EDX obtenu sur le précédent échantillon. Encore une fois, de nombreuses précautions sont nécessaires pour réaliser une étude quantitative à partir d'analyse EDX, mais il semble néanmoins que le cuivre soit en quantité moindre par rapport à celle du platine.

## 1.2. Un polymère conducteur : l'aniline

Les polymères conducteurs représentent une voie intéressante et très innovante. C'est à juste titre que la communauté scientifique leur porte un grand intérêt. Ils sont cependant encore considérés comme potentiellement très intéressants sans démontrer une parfaite aptitude à remplacer les matériaux métalliques.

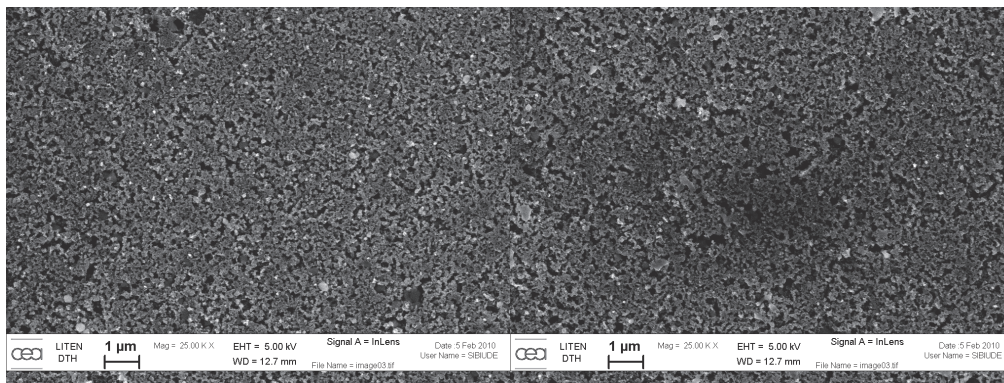
Cette partie de nos travaux est largement inspirée d'études déjà menées sur l'électrodéposition de polyaniline <sup>[14],[15]</sup>. Pour cela, nous ne détaillerons pas les mécanismes complets et complexes de dépôt électrochimique de ce matériau, d'autant plus qu'ils ne sont pas formellement et clairement définis. Le mécanisme le plus souvent présenté se décompose en deux parties <sup>[14]</sup>:

- La formation du précurseur cationique par électro-oxydation du monomère d'aniline.
- Puis une étape complexe de déprotonation/oxydation/couplage de ce précurseur pour former le polymère.

### 1.2.1. La polyaniline pure

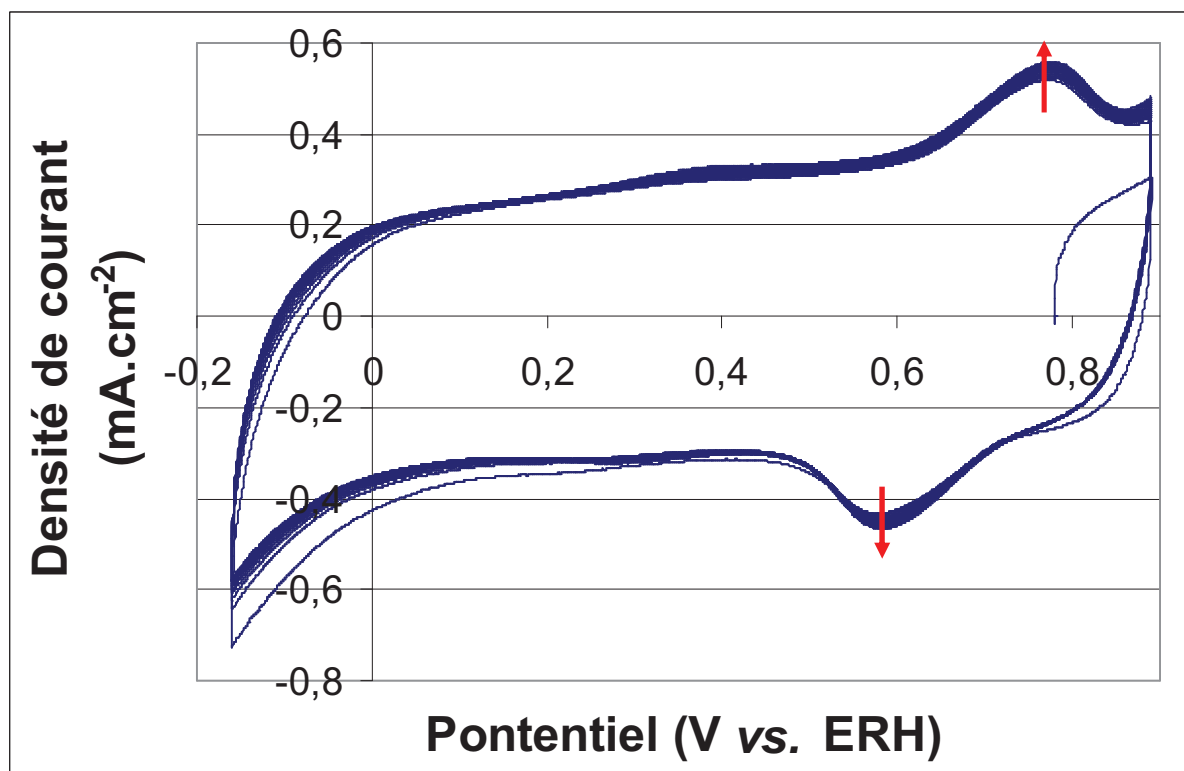
La mise en place d'un dépôt électrochimique de ce polymère est bien différente de ce qui a pu être réalisé avec les précurseurs métalliques. Pour cette raison, nous allons développer le dépôt de polyaniline pure au cours de cette section. Contrairement aux métaux qui subissent une réduction électrochimique, le dépôt de polyaniline est obtenu par oxydation des monomères d'aniline.

L'électrodéposition a été réalisée dans un électrolyte contenant un monomère d'aniline dilué à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans un acide sulfurique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les dépôts sont réalisés en effectuant des voltampérométries cycliques entre -160 et 890 mV vs. ERH à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .



**Figure 85:** Image MEB d'un dépôt de polyaniline à travers une matrice à pores de 80 nm

Aucun nanofil de polyaniline n'est observable sur les deux échantillons présentés sur la Figure 85. Pourtant, la signature électrochimique de la polyaniline semble bien présente lors du cyclage voltampérométrique (Figure 86).



**Figure 86:** Voltampérométrie cyclique à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  sous azote dans un électrolyte ANI 0,1 M et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M

La Figure 86 met en évidence la signature électrochimique supposée de l'aniline. La densité de courant des pics s'élève au cours des cycles, ce qui a tend à indiquer la croissance d'un matériau.

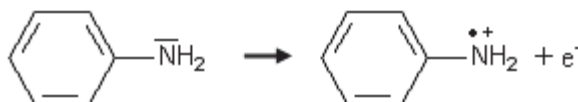
Deux hypothèses sont donc envisageables :

- Soit la fenêtre de potentiel est mal choisie et ne fait apparaître qu'une partie du mécanisme (choix difficile car fonction de l'électrolyte support) d'électrodéposition de la polyaniline.



- Soit la cinétique de réaction est trop lente et donc le temps de dépôt est trop court pour être observable.

La première hypothèse semble être la plus probable. En effet, les mécanismes de dépôt de la polyaniline sont complexes. Il semblerait en particulier que la borne supérieure de la fenêtre de potentiel utilisée soit légèrement trop faible pour permettre une bonne oxydation du précurseur d'aniline.

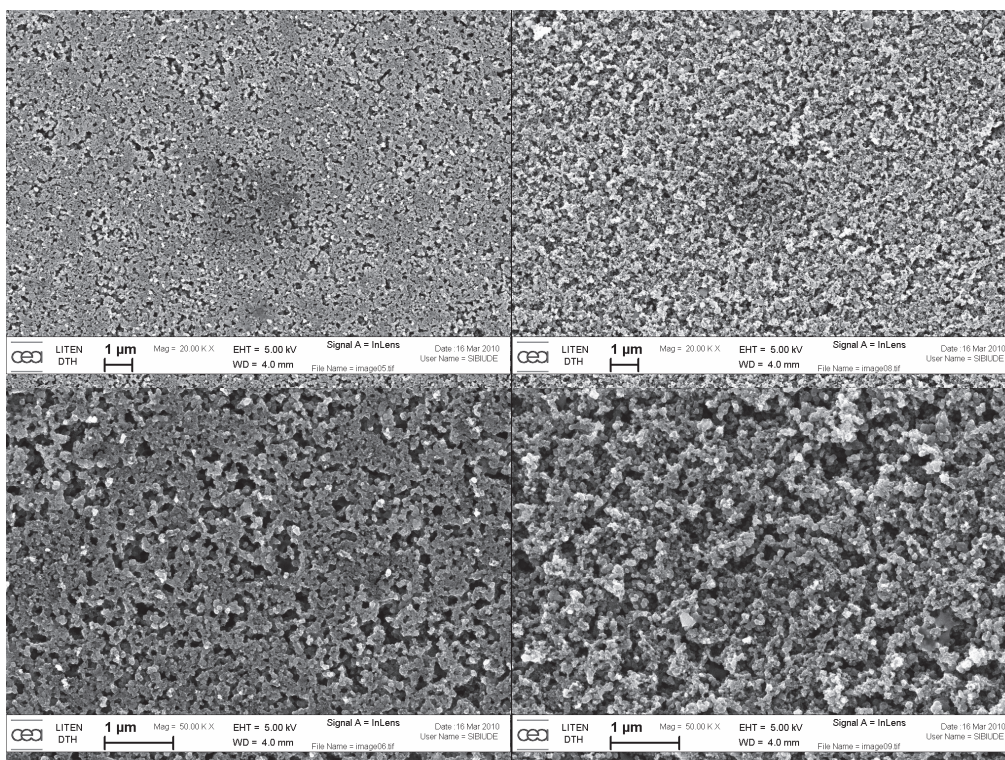


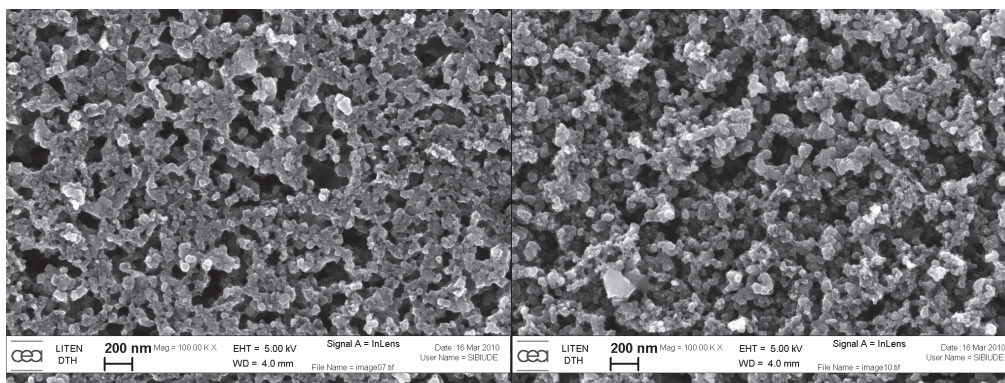
**Figure 87:** Mécanisme de formation du précurseur cationique à partir de l'aniline

La Figure 87 fait apparaître le mécanisme de formation du précurseur cationique qui se produit par oxydation de l'aniline au dessus de 800 mV vs. ERH. Il semble de plus qu'en travaillant à ces potentiels, la polymérisation soit possible tant qu'il reste possible de fabriquer le précurseur par oxydation. Il ne faut cependant pas terminer d'oxyder toutes les molécules d'aniline pour ne pas commencer à sur-oxyder la polyaniline déjà formée (ce qui, à priori, est peu susceptible de se produire étant donnée les faibles surfaces de dépôt et la concentration en aniline de l'électrolyte).

Pour cette raison, il semble plus aisé de travailler en potentiostatique à de potentiel au-delà de 800 mV vs. ERH.

Deux autres échantillons ont été réalisés dans les conditions identiques aux précédents, mais cette fois, par dépôt potentiostatique à 990 mV vs. ERH.





**Figure 88:** Observation des échantillons après dépôt de polyaniline dans la zone de dépôt (gauche) et hors zone de dépôt (droite), à différents grossissements

Le dépôt ainsi obtenu est visible sur la Figure 88. A nouveau, aucun nanofils n'est visible. Pourtant, la comparaison des images dans la zone de dépôt et hors zone de dépôt permet de mettre en évidence un dépôt. L'état de surface du microporeux semble en effet plus rugueux sans polyaniline. Le dépôt s'est donc probablement en partie produit à l'intérieur et à la surface du matériau poreux, conduisant ainsi à un lissage de la surface du substrat.

Cette tendance filmogène de l'aniline est vérifiée, tout particulièrement pour des méthodes de dépôt électrochimique potentiostatique <sup>[16]</sup>.

Il semble donc que la réalisation de nanostructure à travers une matrice avec ce matériau soit encore plus que complexe que ce que nous pouvions penser et demanderait trop de temps pour être correctement optimisée.

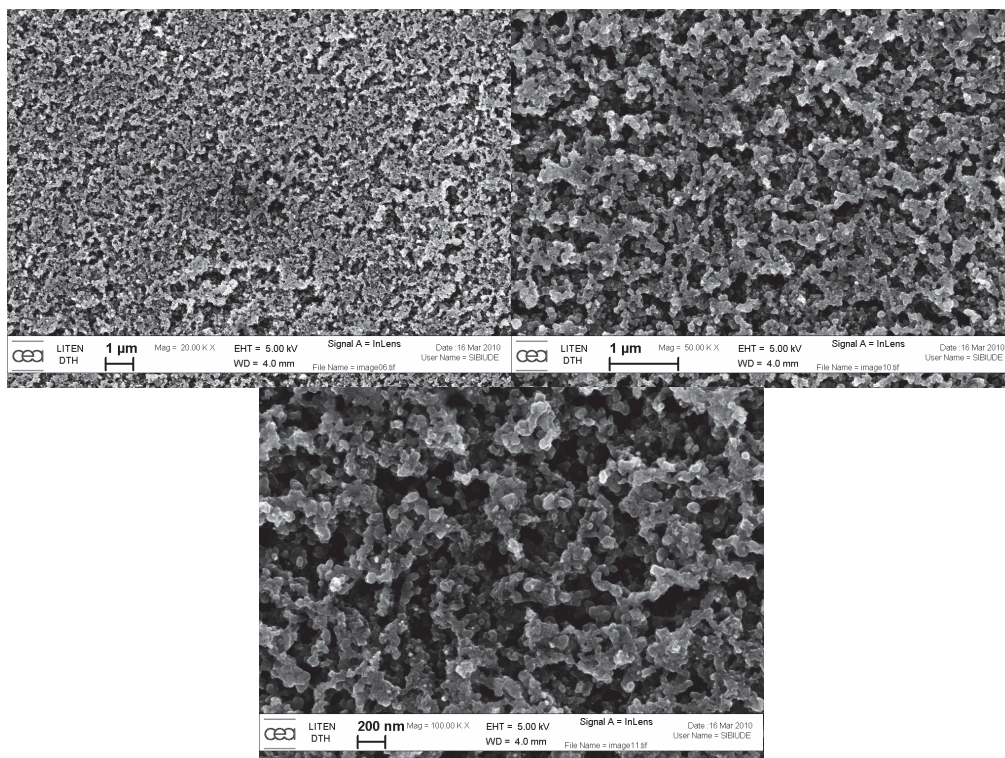
Néanmoins, les dépôts obtenus pourraient présenter un intérêt certain pour la réalisation d'un support au catalyseur en platine.

### 1.2.2. Dépôt polyaniline et platine

Suite aux résultats précédemment obtenus, nous avons voulu essayer un dépôt de platine par-dessus le dépôt de polyaniline. L'idée serait d'améliorer l'interface substrat – matrice avec la polyaniline avant de procéder au dépôt de platine.

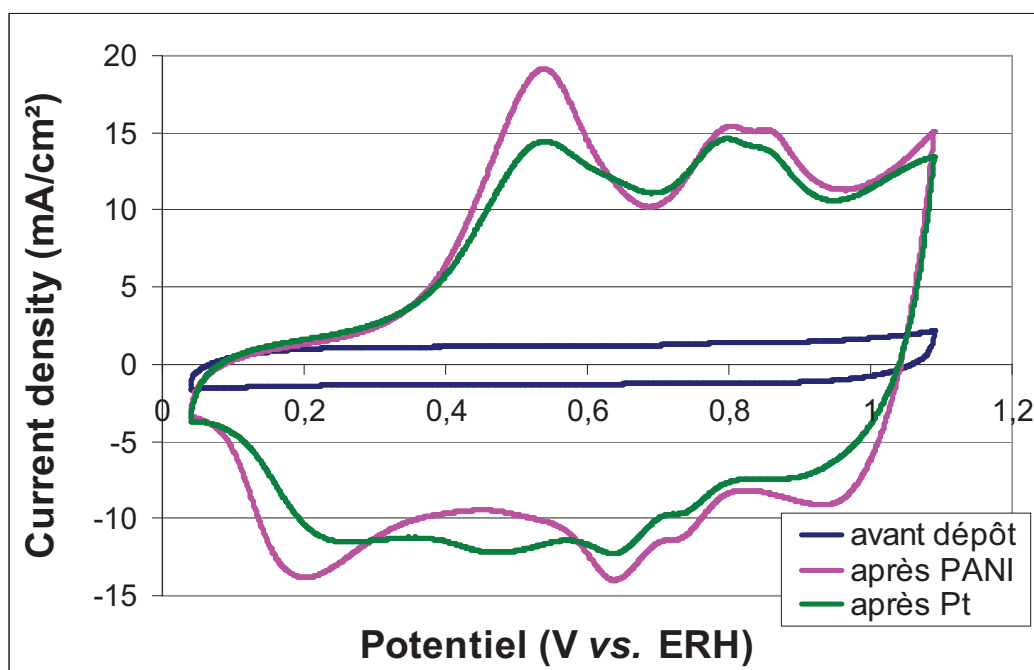
Le dépôt de polyaniline a été réalisé dans le même électrolyte (0,1 M ANI + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en potentiostatique à 1090 mV *vs.* ERH. Le dépôt de platine est quant à lui réalisé selon le procédé mis en place et optimisé en potentiostatique à 200 mV *vs.* ERH dans H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 10 mM et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M pour un chargement visé de 180 μg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>.





**Figure 89:** Images MEB à différents grossissements du dépôt de polyaniline puis de platine à travers une matrice à pores de 80 nm

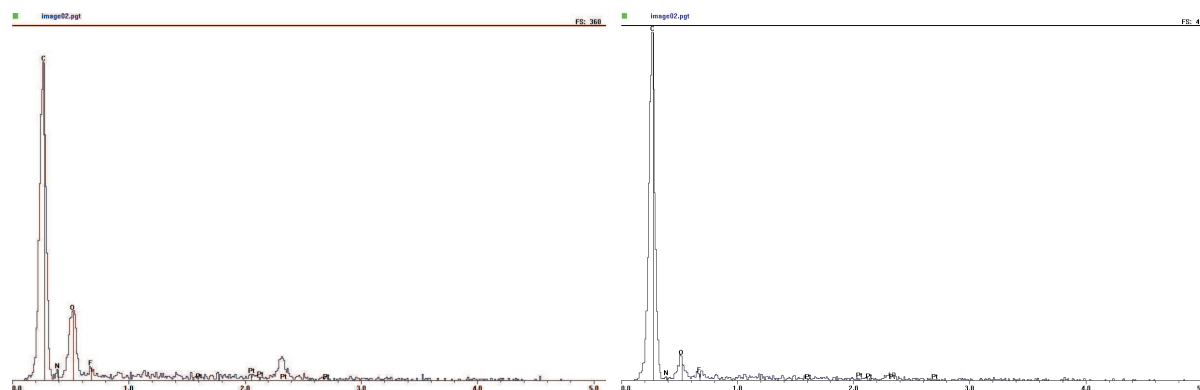
Les observations fournies sur la Figure 89 ne permettent pas de mettre clairement en évidence le dépôt de platine, bien que quelques particules sphériques puissent être assimilées à du platine. La présence de polyaniline semble par contre évidente à la vue de la faible porosité du microporeux.



**Figure 90:** Voltampérométries cycliques à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  sous azote dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,5 M à différents stades du procédé

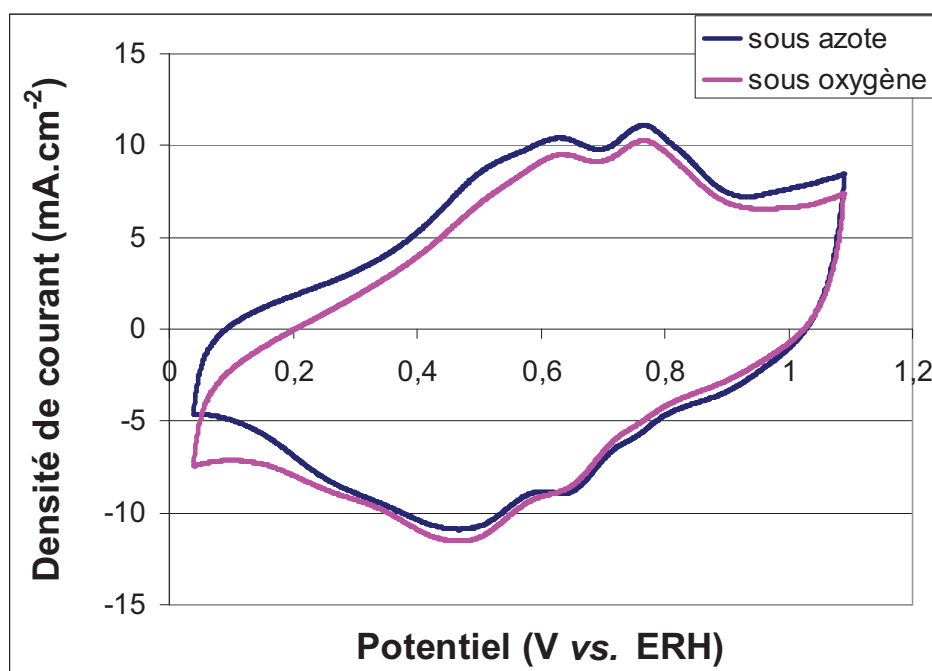


L'analyse des cycles voltampérométriques cycliques, présentés sur la Figure 90, permet de confirmer la présence de polyaniline sur notre système. Cependant, le dépôt de platine ne semble pas du tout évident bien que l'allure de la voltampérométrie soit légèrement modifiée après le dépôt supposé.



**Figure 91:** Spectres EDX d'un dépôt de polyaniline puis platine avec matrice (gauche) et d'un dépôt de polyaniline pure (droite)

La comparaison des deux spectres EDX semble pourtant mettre en évidence la présence de platine (Figure 91). En effet, le spectre de la polyaniline et du platine fait apparaître un pic de faible amplitude correspondant au platine et qui n'est pas présent sur le spectre de la polyaniline pure. Cependant, les performances électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène sont quasi nulles.



**Figure 92:** Voltampérométrie cyclique à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $0,5 \text{ M}$  en fin de procédé sous azote et oxygène

La Figure 92 montre les voltampérogrammes sous azote et oxygène. Nous pouvons remarquer que la différence entre les cycles sous ces deux gaz n'est pas flagrante. Aucune activité notable d'activité électrocatalytique sous oxygène n'est visible au même titre que la

zone de  $H_{UPD}$  sous azote. Ceci est d'autant plus dérangeant que la quantité de platine visée est relativement élevée. Bien qu'aucune analyse du chargement en platine ne soit réalisée, nous pouvons tout de même émettre l'hypothèse que le dépôt de polyaniline préalable a grandement modifié le rendement du dépôt de platine par la suite.

Remarque : le polymère conducteur qu'est la polyaniline est souvent employé pour réaliser des tests plus « exotiques » les uns que les autres. Notamment, des travaux ont été réalisés pour tenter de mettre au point des catalyseurs sans métaux nobles à base de polyaniline. Un test proche a été mis en place et est rapidement présenté en Annexe 2.

## 2. Perspectives

Dans cette section, nous allons faire un bilan rapide des différentes perspectives d'amélioration du procédé. Nous reprendrons en grande partie les nombreuses idées mentionnées au fil de cet écrit afin d'en faire une synthèse.

*« Qui a jamais demandé à la thèse et à l'antithèse si elles étaient d'accord pour devenir synthèse ? » Stanislaw Jerzy Lec*

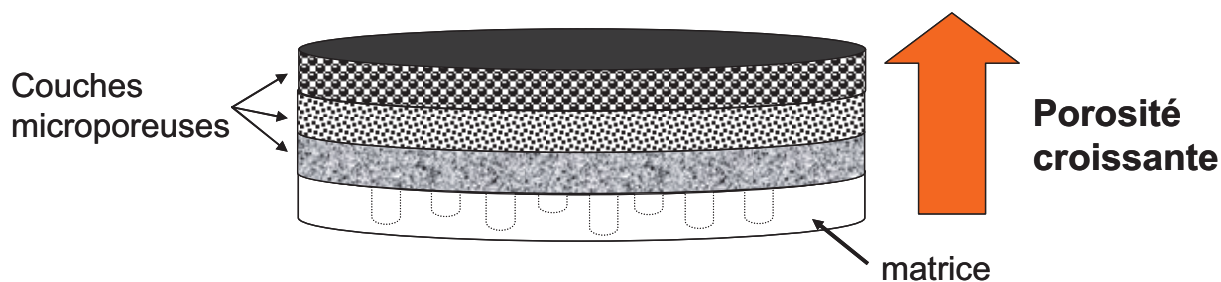
### 2.1. Amélioration du substrat

Comme nous l'avons déjà vu, la qualité du dépôt est largement influencée par les propriétés physiques du substrat sur lequel le dépôt est réalisé. L'amélioration du substrat doit essentiellement s'orienter vers l'optimisation de l'interface avec la matrice. La suspension que nous avons élaboré contient des particules de carbone nanométriques agrégées en structures submicroniques et formant des agglomérats de taille variable. Elle contient également une suspension de PTFE. Les analyses réalisées avec un granulomètre (Malvern Instruments – MasterSizer 2000) ont mis en évidence une dispersion de tailles d'agglomérat présentant deux pics :

- L'un aux alentours de 200 nm, attribué aux particules de noir de carbone dispersées grâce à la carboxyméthylcellulose.
- L'autre aux alentours de 15  $\mu\text{m}$ , attribué aux particules de Teflon.

L'objectif est donc de réduire au mieux les tailles caractéristiques de particules en suspension pour s'approcher au mieux de celle de la porosité de la matrice. Il faut toutefois garder en tête que la réduction du diamètre des agglomérats entraînera également une diminution de la porosité qui nuira à la bonne diffusion des gaz et de l'eau.

Il serait par exemple envisageable de déposer sur la matrice différentes couches microporeuses avec des porosités croissantes depuis la matrice vers la couche de diffusion gazeuse. Cela permettrait d'avoir la meilleure interface possible tout en optimisant les transferts fluidiques dans la couche.



**Figure 93:** Illustration schématique de l'empilement microporeux sur la matrice

La Figure 93 fournit une illustration schématique du type d'empilement microporeux à rechercher pour favoriser à la fois l'interface avec la matrice et la diffusion des gaz.

La méthode de dépôt de la couche microporeuse sur la matrice pourrait elle aussi être modifiée pour augmenter la rapidité d'élaboration. Quelques essais menés avec des techniques de pulvérisation ou d'enduction ont permis de vérifier qu'il serait possible d'introduire ces techniques dans le procédé.

## **2.2. Amélioration du dépôt électrochimique**

De nombreux paramètres, jugés parmi les plus pertinentes pour un début d'étude de notre système, ont été étudiés et optimisés au mieux dans le cadre de ces travaux. Nous avons pu commencer à élucider totalement ou partiellement les différentes questions soulevées. Néanmoins, certaines questions nécessitent une réflexion plus profonde et de nombreux essais supplémentaires.

Nous ne prétendons pas non plus avoir été exhaustifs et d'autres questions seront certainement mises à jour par la suite.

Nous n'avons ainsi pas cherché à étudier l'optimisation des paramètres pour obtenir des monocristaux de platine ou changer de morphologie (en nanotubes par exemple) par l'addition de surfactant dans l'électrolyte.

Le point final serait d'obtenir un dépôt homogène aux plus faibles dimensions afin d'accroître le rapport surface/volume des catalyseurs. En effet, les quelques tests réalisés avec des pores de 10 nm ont certes permis de prouver la faisabilité d'un tel dépôt mais ont montré une piètre qualité en comparaison aux diamètres plus élevés.

Pour réussir cette diminution de diamètre, une meilleure compréhension des phénomènes de dépôt semble nécessaire tout autant que les points cités précédemment d'amélioration du substrat.

## **2.3. Caractérisation du catalyseur**

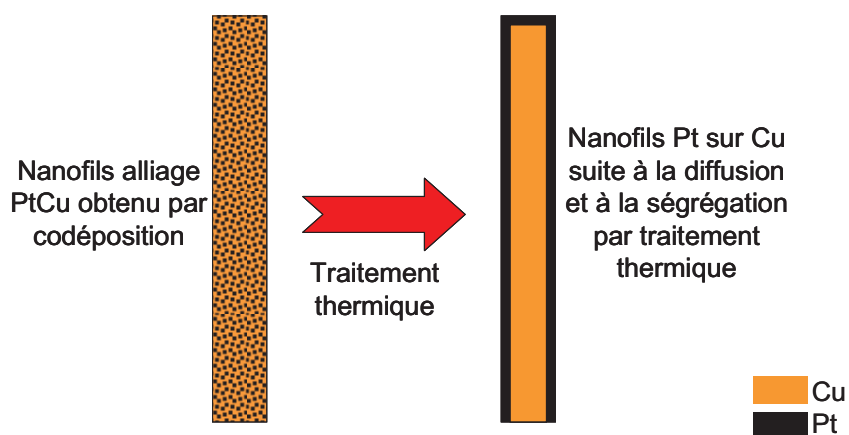
Là encore, sans être absolument complet, nous avons poussé nos recherches selon différents axes pour essayer de comprendre les dépôts obtenus. De nombreuses études ont ainsi été mises en place pour faire le lien avec la structure physique des catalyseurs et leurs performances électrocatalytiques.

Cependant, le travail nécessite de poursuivre ces caractérisations pour finir de répondre aux nombreuses questions que nous nous sommes posées.

Nous n'avons par exemple pas mesuré la conductivité électrique au sein des nanofils de platine élaborés. Cela pourrait être un point important dans la compréhension des performances. Cependant, les nombreux soucis de résistivité impliqués par le substrat lui-même et prépondérants justifient le choix de ne pas étudier ce paramètre.

L'autre axe à étudier, et présentant un intérêt majeur pour l'application en pile, est la stabilité de ces nanostructures au cours du temps. En effet, dans le cas de nos structures en nanofils, une importante partie du platine est supporté par du platine lui-même, sans contact avec un support carboné. Ceci pourrait présenter un apport majeur au niveau de la corrosion du support ou de la coalescence des particules (maturation d'Ostwald). En contre partie, le fait qu'une majorité du platine soit supporté par du platine lui-même impliquerait la perte d'un nanofil complet lors de la corrosion du support carboné au pied du fil.

Finalement, l'autre point majeur, rapidement abordé, serait l'utilisation de tiers matériaux en remplacement du platine. Suite à nos essais avec d'autres métaux ou des polymères conducteurs, il semble que la première solution soit la plus prometteuse. Ceci justifie particulièrement l'engouement lié à l'utilisation de métaux non nobles (Cu, Co, Ni...) pour l'obtention de catalyseurs multimétalliques.



**Figure 94:** Illustration de la structure potentielle suite à un co-dépôt PtCu et modification par traitement thermique

La Figure 94 expose une idée de la structure qui pourrait être obtenue par co-dépôt d'un alliage PtCu puis par traitement thermique. Ceci représente une voie intéressante pour obtenir une architecture filaire cœur-coquille. Cependant, il faut dans un premier temps optimiser le co-dépôt électrochimique de PtCu afin d'obtenir des proportions adéquates de chacun des matériaux.

## 2.4. Amélioration de l'assemblage

Nous avons déjà pu démontrer les problèmes de gestion fluidique (gaz et eau) dans les assemblages au cours du chapitre précédent. Il a notamment été relevé qu'un problème complexe d'assèchement et de noyage semblait se produire. Cette compétitivité entre les deux phénomènes rend d'autant plus difficile l'investigation et la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Les tentatives de pulvériser un matériau à la surface de l'électrode ou de réduire le chargement ont prouvé que la gestion de l'eau en était affectée sans pour autant l'expliquer ou résoudre parfaitement le problème.

Un gros travail semble donc nécessaire sur cette étape du procédé.

Les travaux de F. Lazar et A. Morin sur les nanotubes de platine au sein du laboratoire ont révélé des problèmes dus à l'assèchement, en particulier lorsque l'électrode est utilisée comme anode de pile à combustible PEM. Bien que les explications soient encore incomplètes sur ce sujet, il se pourrait néanmoins que les problèmes de gestion des fluides dans les couches actives nanostructurées soient intrinsèques à ces architectures.

### 3. Discussion sur les potentialités du procédé et transfert technologique

Après un travail aussi long et exploratoire que celui mené au cours de ces trois années, il est bon de se demander où nous en sommes et quel est le potentiel de la suite éventuelle des recherches.

Pour cela, nous allons tenter de juger de la manière la plus impartiale le potentiel de ce procédé et de cette structure de catalyseur dans la continuité de la section précédente sur les voies d'amélioration.

Mais nous essayerons aussi, afin de s'ouvrir vers d'autres horizons et de valoriser au mieux notre étude, de nous projeter vers d'autres applications.

*« Pour explorer le champ des possibles, le bricolage est la méthode la plus efficace. »*

Hubert Reeves

#### 3.1. Discussion sur les potentialités du procédé

Si nous nous en tenons purement aux performances, il est évident que les résultats obtenus sont encore loin par rapport aux meilleurs catalyseurs du marché. Nos efforts ont forcément été concentrés sur la réalisation de ces structures avant de pouvoir les mettre en œuvre pour les évaluer. Notamment, nous sommes encore relativement loin des objectifs à atteindre qui ont été évalué et estimé <sup>[5],[7],[17]</sup> afin de rendre possible la commercialisation de la technologie PEMFC. Il est en particulier nécessaire d'obtenir une efficacité massique en réduction d'oxygène de  $0,44 \text{ A.mgPt}^{-1}$  à  $0,9 \text{ V}$ .

La comparaison effectuée dans le chapitre précédent avec des catalyseurs commerciaux met aussi en évidence un manque de performances électrocatalytiques par rapport aux nanosphères de platine sur carbone. Globalement, nos catalyseurs couvrent seulement entre 0,7 et 2,9 % de l'objectif à  $0,9 \text{ V}$  en réduction d'oxygène alors que les meilleurs catalyseurs en platine pur peuvent faire passer ces valeurs entre 20 et 40 %. Cependant, il est important de prendre en considération les travaux effectués sur chacun des catalyseurs. En effet, les nanosphères de platine sur noir de carbone sont le résultat de

nombreuses années de recherche impliquant de nombreuses paires de mains. De l'autre côté, la structure développée de nanofils sur matériau microporeux par électrodéposition a fait l'objet, en tout et pour tout, de ces uniques travaux. Ainsi, les performances obtenues en réduction d'oxygène avec notre structure se situent approximativement au niveau de ce qui se faisait avec les meilleurs catalyseurs au milieu des années 90 <sup>[18]</sup>.

Nous pouvons donc considérer que, en dépit des faibles performances obtenues, le procédé et la voie de nanostructuration étudiée sont plutôt prometteurs. De plus, de nombreuses améliorations pour l'optimisation de l'efficacité massique des particules de platine sur carbone ont été réalisées non sur le catalyseur lui-même mais sur son intégration dans un assemblage membrane-électrodes. A ce sujet, nous avons déjà ouvert quelques voies d'optimisation à suivre avec nos électrodes.

Nos travaux ont permis l'intégration de ces premières électrodes dans un système en pile pour réaliser des tests.

Au-delà de ce potentiel technologique, différentes études, partiellement évoquées ou réalisées au cours de ces trois années, permettraient aussi d'accroître la compréhension du procédé d'électrodéposition à travers d'une matrice. En effet, le fait de travailler avec un substrat autre qu'une métallisation en or ou en platine classiquement utilisée permet de faire varier de nombreuses propriétés (conductivité, mouillabilité, porosité) du substrat lui-même en plus des paramètres d'électrodéposition. Ainsi, par la fonctionnalisation du substrat, il est certainement possible de modifier la morphologie ou la structure cristallographique des éléments déposés. Ceci ouvre des perspectives dans la compréhension scientifique de tels dépôts.

Tout permet donc d'envisager, sans pour autant pouvoir l'affirmer, un potentiel certain de cette architecture en continuant l'optimisation de son élaboration puis de son intégration en pile. De plus, nous pouvons aussi imaginer le transfert d'un tel procédé vers d'autres applications.

### **3.2. Transfert technologique**

Le procédé mis en place, que nous qualifierons de manière générale comme dépôt de nanofils métalliques sur matériau microporeux, pourrait s'avérer intéressant pour des applications diverses. En effet, bien qu'ayant été développé dans l'optique de l'élaboration de catalyseurs pour pile à combustible de type PEMFC, son utilisation semble à première vue possible pour d'autres applications.

Nous citerons en tout premier lieu l'application « cousine » et nécessaire à la prospérité de la filière hydrogène : l'électrolyse basse température. Cette technologie nécessite une architecture d'électrode proche de la pile à combustible PEMFC. Pour cette raison, notre structure d'électrode pourrait s'avérer attrayante et le procédé facilement modifiable pour mettre en œuvre des catalyseurs autre que le platine utiles à la technologie.



Dans la même lignée, nous pouvons mentionner les systèmes de stockage de l'hydrogène.

Ce type d'architecture pourrait évidemment être aussi mis en place dans les autres types de pile à combustible, tels que les piles à combustible à méthanol ou éthanol direct, dans lesquelles un matériau d'électrode poreux est nécessaire pour l'apport du combustible et du comburant.

L'autre utilisation envisageable, proche de notre activité en lien avec la conversion d'énergie, serait dans le domaine des batteries. En effet, certains modèles de batterie nécessitent l'apport d'un réactif depuis l'extérieur. C'est le cas des batteries lithium-air ou lithium-oxygène <sup>[19],[20]</sup>. Cette catégorie d'accumulateur est particulièrement attrayante du fait de leur capacité élevée.

Finalement, un autre emploi, plus transverse, que nous avons envisagé concerne l'utilisation d'une telle architecture pour les capteurs de gaz. Bon nombre de capteurs de gaz de type électrochimique ou physique font appel à des nanostructures <sup>[21],[22]</sup> et l'utilisation d'un substrat microporeux présente un avantage pour la circulation des gaz <sup>[23],[24]</sup>.

*« Et le voilà qui s'envole. Un des prototypes personnels de Dieu. Un mutant à l'énergie dense, jamais conçu pour la production en série. Trop bizarre pour vivre, et trop rare pour mourir. »*  
*Las Vegas Parano*, Terry Gilliam et Tony Grisoni, 1998, Johnny Depp

## Bibliographie

- 1 <http://www.periodni.com/fr/pd.html>
- 2 Pierre Millet, Mahmoud Srour, Renée Faure, and Robert Durand. A study of the hydrogen absorption and desorption reactions in palladium electrodes using the potential step method. *Electrochem. Commun.* 3 (9):478-482, 2001.
- 3 Andrzej Czerwinski, Iwona Kiersztyn, Michal Grden, and Justyna Czapla. The study of hydrogen sorption in palladium limited volume electrodes (Pd-LVE): I. Acidic solutions. *J. Electroanal. Chem.* 471 (2):190-195, 1999.
- 4 K. Hubkowska, M. Lukaszewski, and A. Czerwinski. Influence of temperature on hydrogen electrosorption into palladium-noble metal alloys. Part 2--Palladium-platinum alloys. *Electrochim. Acta* 56 (5):2344-2350, 2011.
- 5 B. Vincent Crist. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. The Elements and Native Oxides. Wiley, 2000.
- 6 Gasteiger HA, Panels JE, and Yan SG. Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. *J. Power Sources* 127 (1-2):162-171, 2004.
- 7 Hubert A. Gasteiger, Shyam S. Kocha, Bhaskar Sompalli, and Frederick T. Wagner. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (1-2):9-35, 2005.
- 8 K. C. Neyerlin, Ratndeeep Srivastava, Chengfei Yu, and Peter Strasser. Electrochemical activity and stability of dealloyed Pt-Cu and Pt-Cu-Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). *J. Power Sources* 186 (2):261-267, 2009.
- 9 Mehtap Oezaslan and Peter Strasser. Activity of dealloyed PtCo<sub>3</sub> and PtCu<sub>3</sub> nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell. *J. Power Sources* 196 (12):5240-5249, 2011.
- 10 L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, and E. Rossinot. Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt<sub>3</sub>Co/C nanoparticles during proton-exchange membrane fuel cell operation. *Electrochim. Acta* 56 (2):776-783, 2010.
- 11 Ratndeeep Srivastava, Prasanna Mani, and Peter Strasser. In situ voltammetric de-alloying of fuel cell catalyst electrode layer: A combined scanning electron microscope/electron probe micro-analysis study. *J. Power Sources* 190 (1):40-47, 2009.
- 12 L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, L. Guétaz, M. Chatenet, J. André, and E. Rossinot. Further insights into the durability of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts: Formation of "hollow" Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect. *Electrochim. Acta* (0)
- 13 Lifeng Liu, Ole Albrecht, Eckhard Pippel, Kornelius Nielsch, and Ulrich Gösele. A novel synthesis of ultrathin CoPt<sub>3</sub> nanowires by dealloying larger diameter Co<sub>99</sub>Pt<sub>1</sub> nanowires and subsequent stress-induced crack propagation. *Electrochem. Commun.* 12 (6):835-838, 2010.
- 14 Pascal Hany. La polyaniline : polymère conducteur électronique, matière active de générateur électrochimique. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1988.
- 15 David W. Hatchett, Mira Josowicz, and Jiri Janata. Acid Doping of Polyaniline: Spectroscopic and Electrochemical Studies. *J. Phys. Chem. B* 103 (50):10992-10998, 1999.
- 16 D. Sazou, M. Kourouzidou, and E. Pavlidou. Potentiodynamic and potentiostatic deposition of polyaniline on stainless steel: Electrochemical and structural studies for a potential application to corrosion control. *Electrochim. Acta* 52 (13):4385-4397, 2007.
- 17 US Department of Energy. Technical plan for fuel cell, 2007. vol 3.4-24 [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel\\_cells.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf)

- 18 G. Sasi Kumar, M. Raja, and S. Parthasarathy. High performance electrodes with very low platinum loading for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta* 40 (3):285-290, 1995.
- 19 Min Kyu Song, Soojin Park, Faisal M. Alamgir, Jaephil Cho, and Meilin Liu. Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports* In Press, Corrected Proof
- 20 J. F. Rohan, M. Hasan, and N. Holubowitch. Nanotemplated platinum fuel cell catalysts and copper-tin lithium battery anode materials for microenergy devices. *Electrochim. Acta* In Press, Corrected Proof
- 21 Minghui Yang, Fengli Qu, Yashuang Lu, Yan He, Guoli Shen, and Ruqin Yu. Platinum nanowire nanoelectrode array for the fabrication of biosensors. *Biomaterials* 27 (35):5944-5950, 2006.
- 22 M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, G. Cassano, M. A. Signore, E. Serra, and R. Giorgi. Pt- and Pd-nanoclusters functionalized carbon nanotubes networked films for sub-ppm gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* 135 (1):289-297, 2008.
- 23 Kianoosh Nemati and Saeedeh Rahbarpour. Selective gas sensitivity of a microporous barrier-equipped chemoresistor. *Measurement Science and Technology* 22:085202, 2011.
- 24 Duc Duong La, Chi Kwan Kim, Tae Sun Jun, Yongju Jung, Gi Hun Seong, Jaebum Choo, and Yong Shin Kim. Pt nanoparticle-supported multiwall carbon nanotube electrodes for amperometric hydrogen detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* 155 (1):191-198, 2011.



# Conclusion générale

L'objectif de ces travaux de recherche était d'étudier une voie d'amélioration des propriétés électrocatalytiques du platine par nanostructuration. Cet axe étant largement exploré par l'ensemble de la communauté scientifique, nous nous sommes alors orientés vers une structure innovante composée de nanofils de platine sur substrat microporeux mis en place par un procédé simple d'électrodéposition.

L'état de l'art montre un intérêt croissant des nanostructures dans le domaine de la catalyse. Cependant, l'une des contraintes, imposée par les systèmes PEMFCs nous concernant, est la nécessité d'un accès des gaz vers ce catalyseur. Pour cette raison, les couches actives et leur support sont poreux. Nous avons rapidement réalisé qu'aucune technique d'élaboration de catalyseurs, ni autres matériaux pour d'autres applications, ne permettait d'obtenir une telle structure en nanofils organisés sur matériaux microporeux. Il a donc été nécessaire de développer un procédé nouveau pour subvenir à nos besoins. Les méthodes les plus proches, assimilables à la notre, consiste à déposer un film dense métallique sur l'une des faces d'une matrice poreuse puis à réaliser l'électrodéposition du platine à travers les pores de la matrice. Chacun comprendra aisément les problèmes liés à la présence de ce film dense vis-à-vis de la diffusion des gaz alimentant la pile.

Le procédé développé, que nous voulions simple et peu coûteux, a permis d'obtenir la structure désirée. Pour cela, le procédé peut être résumé en deux étapes toute deux aussi importantes : l'élaboration du substrat et le dépôt électrochimique.

La première consiste à élaborer le substrat afin d'obtenir l'électrode qui sera utilisée pour la réalisation du dépôt électrochimique. Nous proposons d'appliquer un matériau microporeux, conducteur électronique, contenu dans une suspension (nommée « encre ») à la surface de la matrice poreuse en polycarbonate. Les particules de la suspension vont ainsi bloquer la base des pores afin de « simuler » au mieux la structure obtenue dans les travaux réalisés avec un film dense métallique. L'avantage de notre substrat sera sa porosité qui permettra par la suite d'envisager l'utilisation directe de l'électrode formée comme électrode de pile à combustible. Par la suite, l'empilement matrice-microporeux est pressé à chaud sur une couche de diffusion gazeuse commerciale qui constitue un support mécanique. Néanmoins, cette étape aura été laborieuse et il aura fallu de nombreuses heures de développement, de « bricolage » et de réflexion pour contourner les obstacles qui apparaissaient les uns après les autres.

La seconde étape est un dépôt électrochimique classique dans un système à trois électrodes, avec un électrolyte contenant le précurseur métallique. Au cours de ce dépôt, la croissance du métal pourra avoir lieu sur le matériau conducteur que représente le microporeux déposé dans l'étape précédente et cette croissance sera limitée par le volume des pores. Suite à ce dépôt, le nettoyage de la matrice constitue la dernière étape afin d'obtenir une électrode de pile à combustible.

Il a été démontré que le dépôt électrochimique, bien que nanostructuré et subissant quelques contraintes intrinsèques à la présence de la matrice, ne constitue pas l'étape la plus limitante du procédé. En effet, des conditions de dépôt optimisées nous ont permis d'obtenir l'architecture voulue à travers des matrices à pores de 80 à 10 nm de diamètre. L'étape la plus critique est bien la réalisation du substrat. La qualité de ce dernier déterminera directement la qualité de la structure finale. Malheureusement, aucun moyen n'est possible pour évaluer sa qualité à l'échelle nanométrique avant d'avoir réalisé l'ensemble du procédé et d'observer l'architecture du catalyseur *a posteriori*. Pour cette raison, de nombreuses heures de travail ont parfois été consacrées à la réalisation et la caractérisation de dépôts qui se sont avérés incorrects par rapport à nos attentes.

Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées pour déterminer la qualité des dépôts réalisés. D'une part, les caractérisations physiques, principalement des observations de microscopie électronique, nous ont donné l'opportunité d'apprécier l'architecture d'un point de vue qualitatif. D'autre part, les caractérisations électrochimiques, en électrode à diffusion, demi-pile ou pile complète, ont permis d'évaluer les propriétés électrocatalytiques des structures de point de vue quantitatif.

Les performances obtenues sont nettement en deçà de nos espérances et notamment relativement éloignées des meilleurs catalyseurs connus. Malgré cela, elles sont à relativiser et ce pour trois raisons. Premièrement, car elles ont été en constante évolution et amélioration sur l'ensemble de ces travaux, ce qui est donc encourageant et qui aura été une source de motivation pour recommencer encore et encore de nouveaux essais. Secondement, car ces performances sont tout de même comparables à ce qui pouvait être obtenu au cours des années 90 avec des catalyseurs de carbone platiné qui constituent maintenant la référence. Et finalement, parce que l'ensemble des travaux réalisés sur de telles structures est présenté au cours de ce manuscrit. En effet, à notre connaissance, nous sommes les seuls à avoir expérimenté et développé une telle architecture d'électrode de pile à combustible. Les avancées peuvent donc paraître bien maigres mais sont en définitive relativement importantes, notamment au niveau du procédé qui paraissait très ambitieux au premier abord.

De plus, dans cet élan d'ambition qui a nourri notre projet, des voies d'amélioration de l'architecture ont été évaluées afin d'avoir un aperçu plus global du potentiel du procédé. L'idée principale était de réaliser un support pour le platine ou un alliage à base de platine pour en augmenter son efficacité massique au sein de notre système. Pour cela, nous avons démontré la faisabilité d'un dépôt de nanofils avec d'autres matériaux métalliques ou alliages (Pd, PtPd, PtCu). Nous avons aussi testé de mettre en forme des polymères conducteurs (PANI, PPy) selon la même architecture. Bien que ces essais aient été infructueux, ils ont nourri notre réflexion sur les techniques envisageables d'amélioration de l'interface substrat microporeux-matrice. En effet, les dépôts de polyaniline observés ont mis en évidence un lissage de la surface rugueuse du microporeux qui permettrait de diminuer grandement les quantités de platine déposées à la surface du substrat.

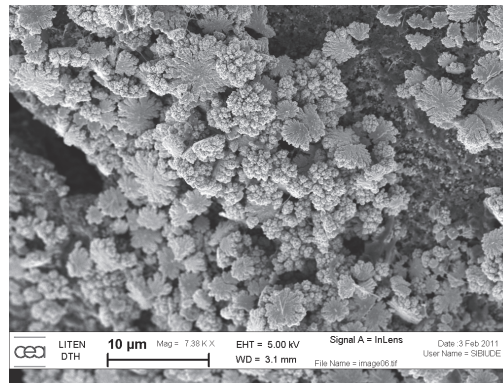




# ANNEXE 1 : Des problèmes persistants

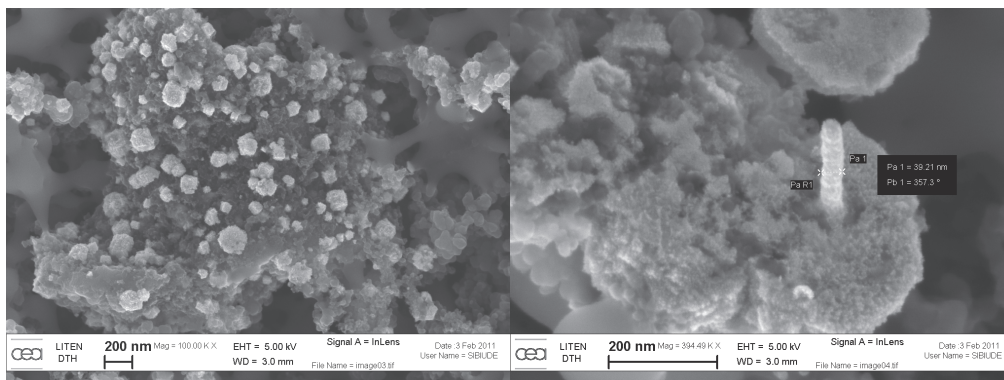
Les problèmes énoncés au cours du manuscrit sur la qualité du dépôt ont été récurrents au cours de ces trois années. Bien que grandement amélioré, le procédé ne permet pas d'obtenir un dépôt de qualité à chaque essai. En particulier, comme explicité dans le corps du manuscrit, la dépendance du dépôt vis-à-vis du substrat, et plus spécifiquement de l'interface substrat-matrice, a pu amener à observer de nombreuses morphologies bien loin de nos espérances.

Pour mieux comprendre les difficultés rencontrées, je vous propose une succession d'images MEB mettant en évidence des anomalies dans l'architecture de dépôt de platine.



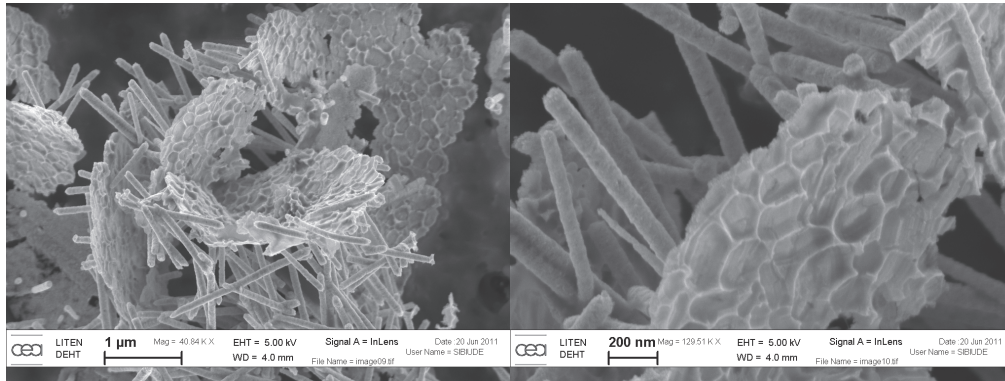
**Figure 95:** Image MEB d'un dépôt de platine réalisé au travers d'une matrice à pores de 30 nm

La Figure 95 montre des particules de l'ordre du micron déposées à la surface du substrat.



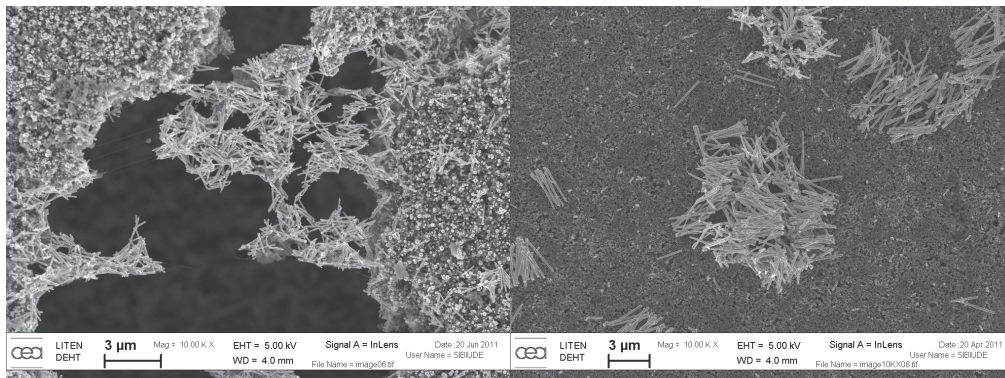
**Figure 96:** Images MEB d'un dépôt de platine au travers d'une matrice à pores de 30 nm

De façon similaire, la Figure 96 met en évidence le problème de dépôt de particules à la surface du substrat. Nous pouvons en plus remarquer la croissance d'un nanofil sur une de ces particules une fois le volume libre entre la matrice et le substrat comblé.



**Figure 97:** Images MEB d'un dépôt de platine réalisé au travers d'une matrice à pores de 50 nm

La Figure 97 souligne toujours le même souci de dépôt à l'interface. Cependant, dans ce cas, nous pouvons noter que le dépôt est sous forme de film mince présentant, sur sa face inférieure, des alvéoles causées par la nature microporeuse du substrat, et sur sa face supérieure, des nanofils. La structure a notamment été décollée du substrat, certainement suite au nettoyage de la matrice.



**Figure 98:** Images MEB d'un dépôt de platine réalisé au travers d'une matrice à pores de 50 nm (gauche) et de 80 nm (droite)

Le problème mis en avant sur la Figure 98 est un problème dû à l'étape de nettoyage de la matrice postérieure au dépôt comme vu précédemment sur la Figure 97. Nous pouvons apercevoir un agglutinement de nanofils dans certaines zones au dépend d'autres. Ce phénomène est déjà nettement souligné dans le manuscrit.

Toutes ces illustrations font partie d'une sélection relativement explicite, mais non exhaustive, pour illustrer les problèmes rencontrés.



# ANNEXE 2 : Les dépôts de polyaniline modifiée au cobalt

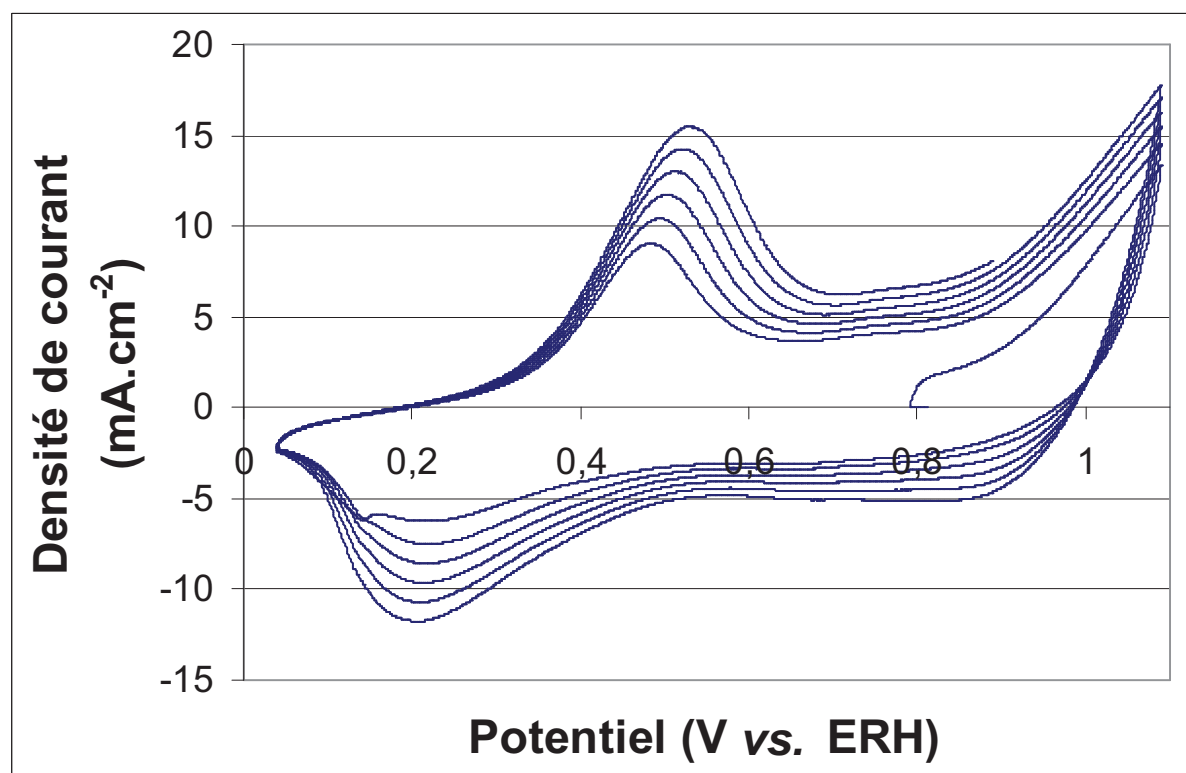
Un test a été réalisé en mélangeant la solution classiquement utilisée à 0,1 M ANI avec un sel de cobalt  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ces travaux ont été initialement amorcés par la publication suivante :

Rajesh Bashyam and Piotr Zelenay. A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells. *Nature* 443 (7107):63-66, 2006.

Gang Wu, Karren L. More, Christina M. Johnston, and Piotr Zelenay. High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt. *Science* 332 (6028):443-447, 2011.

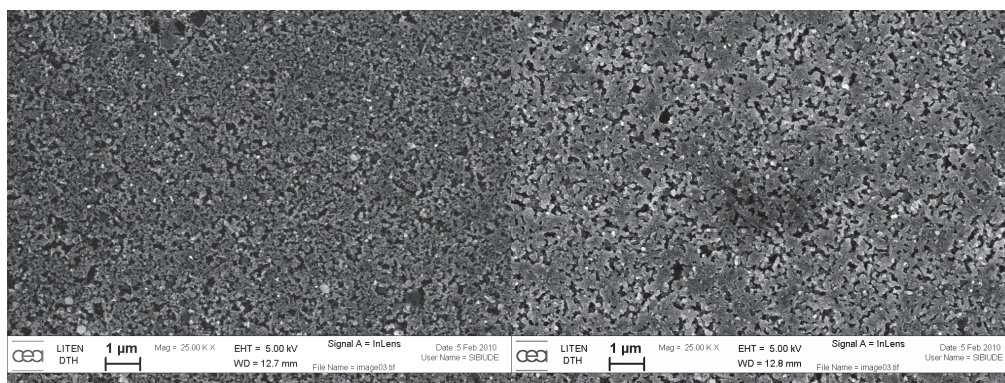
Ces travaux présentent des résultats obtenus par insertion de métaux dans des polymères conducteurs tels que la polyaniline et le polypyrrole.

Le dépôt a été effectué par des cycles en potentiel entre 50 et 1090 mV vs. ERH. Les cycles voltampérométriques obtenus au cours de ce dépôt sont visibles sur la Figure 99.



**Figure 99:** Cycles voltampérométriques sous azote dans un électrolyte de ANI 0,1 M modifiée avec du cobalt et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M

Les pics d'oxydation et de réduction observés respectivement à 800 et 600 mV *vs.* ERH dans le chapitre V ne sont pas observable sur la Figure 99. Le potentiel standard du cobalt étant de -277 mV *vs.* ERH, ces pics ne peuvent pas correspondre à l'oxydation et la réduction du cobalt. De plus, d'après les publications citées plus haut, il n'y a pas de preuve que le cobalt modifie la structure et les propriétés de la polyaniline. Il se peut donc que ces pics n'étaient pas notables à cause d'une trop faible densité de courant dans les tests avec la polyaniline pure.



**Figure 100:** Image MEB d'un dépôt de polyaniline (gauche) et image MEB d'un dépôt de polyaniline modifiée au cobalt (droite)

La Figure 100 présente deux images MEB, l'une de polyaniline pure et l'autre de polyaniline modifiée au cobalt. Aucune différence nette ne peut être mise en évidence. De plus, les analyses EDX n'ont pas révélé de pic significatif du cobalt. Ceci peut être expliqué par la très faible quantité de cobalt.

Globalement, les quelques tests réalisés n'ont pas apporté de résultats marquants. Néanmoins, tout comme dans le cas de la polyaniline pure, ce matériau innovant pourrait présenter un énorme avantage comme support du platine.



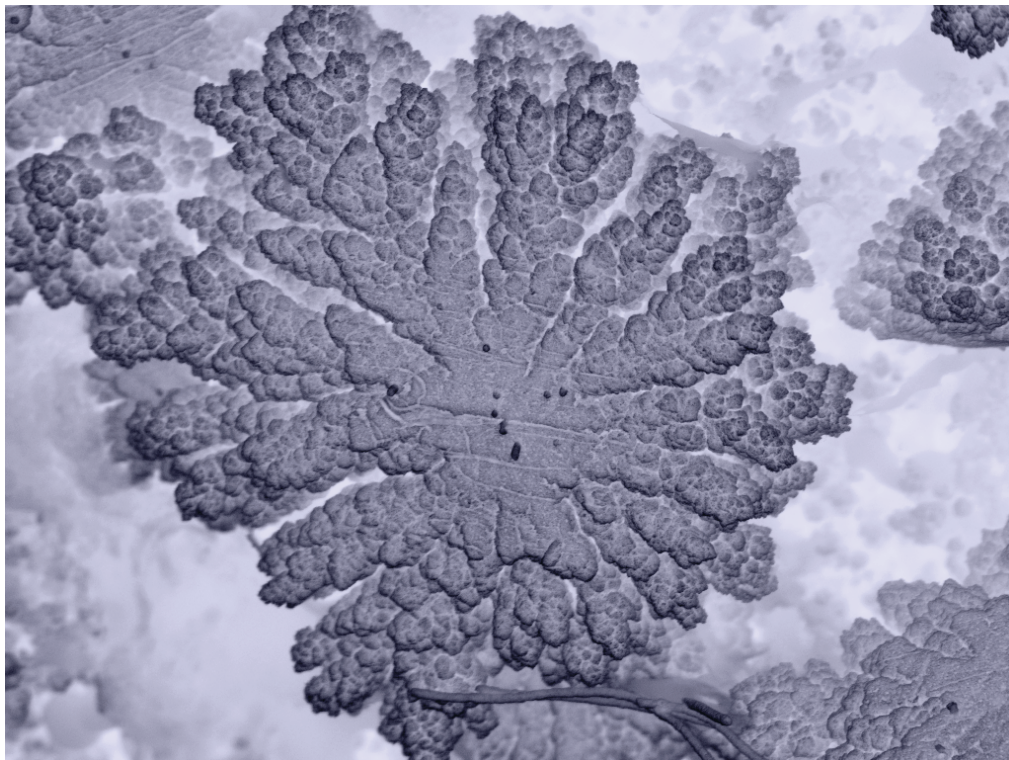


# ANNEXE 3 : La microscopie électronique artistique

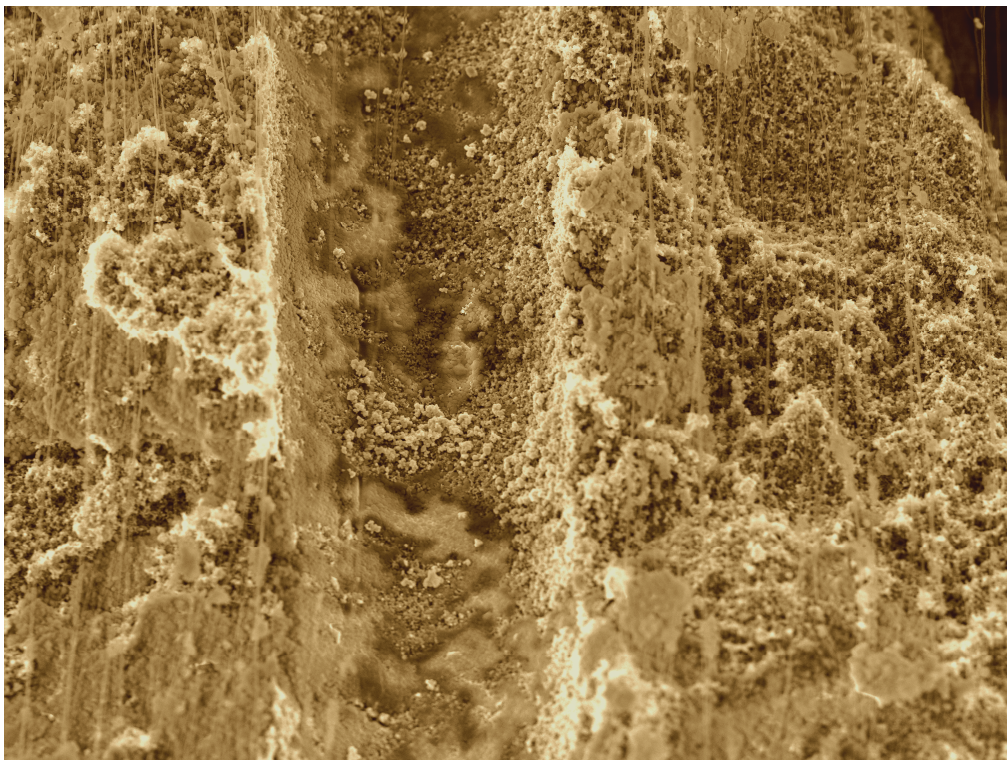
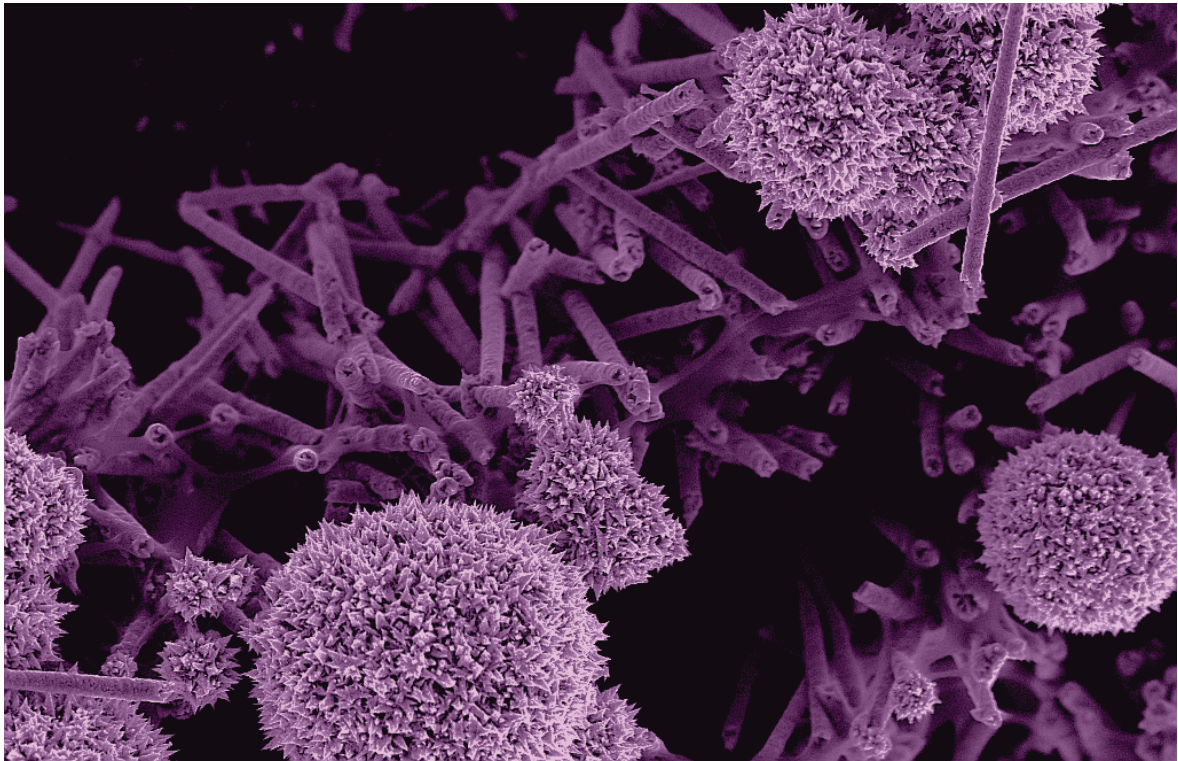
*« Plus il ira, plus l'art sera scientifique, de même que la science deviendra artistique. Tous deux se rejoindront au sommet après s'être séparés à la base. » Gustave Flaubert*

Le nanoart... cette discipline encore méconnue a pourtant fait son apparition dans le cadre d'exposition depuis 2004. Son principal instigateur, Cris Orfescu, a commencé d'explorer et perfectionne cet art depuis 25 ans maintenant. A la croisée entre l'art et la science, cette discipline propose de mettre en avant des « paysages » micro et nanoscopique jusqu'ici réservés à la communauté scientifique. Tout comme l'art photographique classique, une certaine mise en scène est recherchée et les outils usuels de traitement d'image sont souvent utilisés.

Sans aller aussi loin, car il a bien fallu consacrer le maximum de temps aux travaux nécessaires à l'avancée du projet, je vous propose une brève escapade artistique pour venir conclure ce document.







## BIBLIOGRAPHIE

<http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoart>  
[http://crisorfescu.com/cv\\_resume.html](http://crisorfescu.com/cv_resume.html)  
<http://nanoart.blogspot.com/>



# Nanostructuration de couches actives pour piles à combustible PEM

## Résumé :

La technologie de piles à combustible PEM (Proton Exchange Membrane) voit encore sa commercialisation limitée du fait de son coût élevé. L'un des éléments les plus coûteux est le catalyseur, constitué de platine, métal noble, représentant 25 % du coût global.

L'étude mise en place dans le cadre de cette thèse s'oriente vers l'amélioration de l'utilisation de cet élément. La voie de nanostructuration s'avère d'un intérêt majeur afin de maintenir des tailles de structure proposant des propriétés électrocatalytiques intéressantes. De plus, l'élaboration électrochimique de catalyseurs présente l'avantage majeur de remplir l'une des conditions nécessaires en pile à combustible : le contact électronique.

La réunion des deux précédents points nous a permis de mettre en place un procédé d'élaboration électrochimique de nanostructures, ensuite caractérisées par méthodes électrochimiques et physiques afin d'évaluer et de comprendre leurs propriétés catalytiques.

## Abstract :

A key point for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) improvement and commercialization is the enhancement of mass specific electroactivity of platinum to reduce the cost (about 25% of the overall cost).

The study set up as part of this thesis is directed towards improving the use of this element. Nanostructuration is of major interest to maintain the size structure offering interesting electrocatalytic properties. In addition, the development of electrochemical catalysts has the major advantage of satisfying the necessary conditions in fuel cell: the electronic contact.

We propose an innovative process to elaborate a metal nanowires array on microporous substrate which allows gas diffusion by a simple electrodeposition method. As-made structures had been physically and electrochemically characterized to evaluate and understand their electrocatalytic activity.